Journal für praktische Chemie

N. F. Band 151, Heft 9—12 16. Dezember 1938

Beitrag zum Nachweis terpen-chromogener, insbesondere azulenogener Verbindungen und eine neue Farbreaktion der ätherischen Öle

Von **Arno Müller**

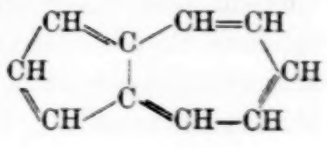
(Eingegangen am 19. März 1938)

Die intensive Farbigkeit gewisser ätherischer Öle, z. B. Kamillenöl und Geraniumöl, hat seit langem das Interesse der Chemiker in Anspruch genommen. Bei der fraktionierten Destillation einiger dieser Öle wurde bereits beobachtet, daß es sich um flüchtige Stoffe handelt, welche sauerstofffrei sind und gewisse typische Eigenschaften der stark ungesättigten Kohlenwasserstoffe aufwiesen. Man gab ihnen den Namen „Azulene“ [1]).

Bei der nunmehr einsetzenden Erforschung der Konstitution derselben, und auf der Suche nach weiteren in der Natur vorkommenden „Azulenen“ wurde ermittelt, daß solche farbigen Kohlenwasserstoffe ganz allgemein durch Dehydrierung mit Schwefel bzw. Selen aus bestimmten Sesquiterpen-alkoholen oder Sesquiterpenen hergestellt werden können. Man entdeckte [2]) so das Chamazulen, Gujazulen, Elemazulen und später das Vetivazulen.

Ruzicka und Rudolph [3]) bewiesen 1926, daß die Farbe der Azulene durch eine besondere unbekannte Gruppierungsart von 5 C-Doppelbindungen (ohne aromatischen Ring) in einem bicyclischen C-Gerüst bedingt ist.

Aber erst dank der interessanten Arbeiten von Pfau und Plattner [3]), denen die nicht unschwierige Aufklärung und Synthese der Azulene gelang, wissen wir nunmehr, daß dieselben sich von einem Grundkohlenwasserstoff, dem Cyclopenteno-cyclo-hepten ableiten. Ob-



gleich bisher die Synthese dieses einfachsten Azulens noch nicht gelang, so konnten doch die erwähnten Forscher mit Erfolg die 4-Methyl-, 4-Äthyl- und 4-Phenyl-Derivate künstlich herstellen.

Es ergab sich, daß die aus ätherischen Ölen durch Dehydrierung gewonnenen Azulene sich gleichfalls als Poly-Alkyl-Azulene mit definierter Anordnung der Alkylgruppen erwiesen.

Durch diese wichtigen Untersuchungen wurden nunmehr die Farbreaktionen der ätherischen Öle mit bestimmten chemischen Agenzien verständlich.

Sabetay[4]) hat die von verschiedenen Autoren[5]) aufgefundene Farbreaktion, die bei Zusatz von Brom für sich allein oder in Lösung mit einer Anzahl ätherischer Öle entsteht, einmal systematisch studiert. Hierbei wurde festgestellt, daß diese Reaktion direkt typisch für das Vorhandensein von azulenogenen Sesquiterpenen und Sesquiterpenalkoholen ist. Dieser Forscher nahm sich außerdem die beachtungswerte Mühe, die übrigen für die Prüfung ätherischer Öle angewandten Farbreaktionen zusammenzustellen und kritisch zu beleuchten.

Der Wert derselben wird wie folgt zusammengefaßt:

„Le nombre considérable de réactions colorées, portant une multitude de noms (et souvent plusieurs noms pour la même), expliquent le scepticisme qui se manifeste à leur égard. A quelques rares exceptions prés, les réactions colorées ne sont pas spécifiques d'un corps unique, mais bien de toute une classe de corps, se trouvant dans une multitude d'huiles essentielles. Elles peuvent néanmoins rendre de vrais services, mais à condition de ne pas les considérer comme décisives à elle seules. Il ne faut pas les rejeter à priori, mais les interpréter raisonnablement: ni trop de confiance, ni trop de méfiance".

Nach den vorliegenden Erfahrungen beruht natürlich auch die Reaktion von Brom auf die azulenogenen Substanzen auf einer Dehydrierung, d. h. die Anzahl der für die Farbigkeit notwendigen Doppelbindungen wird erhöht.

Es schien deshalb von Interesse, nach einem Reagens zu suchen, das mancherlei Vorteile bietet, sei es durch seine größere Empfindlichkeit, sei es durch Schaffung milderer Reaktionsbedingungen (z. B. Vermeidung des Auftretens von freiem Bromwasserstoff).

Ein Erfolg versprach die von Ehrlich[6]) 1901 eingeführte Reaktion zum Nachweis von Urobilinogen mittels p-Dimethylaminobenzaldehyd. Wie die meisten Farbreaktionen, so hat sich im Laufe der Zeit herausgestellt, daß auch diese Reaktion nicht allein spezifisch für eine bestimmte Klasse von Verbindungen ist[7]).

Worauf es indes hier ankommt, ist die Tatsache, daß die Aldehydgruppe relativ schnell mit leicht beweglichen H-Atomen reagiert.

Unter Zugrundelegung der eigentümlichen Struktur der Azulene bestand deshalb die Möglichkeit, durch Wegnahme beweglicher H-Atome ihrer sogenannten Leucoverbindungen (Chromogene) die Anzahl der Doppelbindungen zu erhöhen und gleichzeitig durch die auxochrome Struktur des p-Dimethylaminobenzaldehyds ihre Farbigkeit in das sichtbare Gebiet rücken zu lassen.

Bekanntlich bildet sich zum Beispiel aus Urobilinogen bzw. seinen Spaltprodukten und dem p-Dimethylaminobenzaldehyd zuerst eine Leucobase, die durch Oxydation in einen Dipyrryl-phenylmethan-Farbstoff übergeht[6]). Mit ähnlichen Vorgängen mußte also bei der Übertragung auf das Gebiet der ätherischen Öle ebenfalls gerechnet werden. — Anderseits versprach auch diese Reaktion eine Isolierung azulenogener Stoffe und die Bildung neuer Farbstofftypen. Hierüber wird im folgenden und in späteren Arbeiten berichtet werden.

Die von Ehrlich[6]) für klinische Zwecke angegebene Methode, nämlich die Anwendung einer Lösung von p-Dimethylamino-benzaldehyd in wäßriger 20%-iger salzsaurer Lösung, ließ sich natürlich nicht ohne weiteres zur Prüfung ätherischer Öle oder wasserunlöslicher Produkte übertragen. Auch die Salzsäure, die bisweilen mit Sauerstoffverbindungen in nicht wäßrigen Medien Halochromieerscheinungen zeigt, mußte ausgeschieden werden.

Die nächste Aufgabe bestand demnach erstens in der Anwendung eines Lösungsmittels, das möglichst auf die Bestandteile der ätherischen Öle ohne Einwirkung ist, und zweitens in der Auffindung einer Säure, die mit Sauerstoff enthaltenden Verbindungen keine Halochromie gibt, indes aber befähigt sein sollte, die Kondensation zum Farbstoff herbeizuführen.

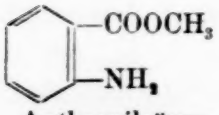
Nach zahlreichen Versuchen haben sich als Lösungsmittel Eisessig[8]) und als Kondensationsmittel Phosphorsäure bewährt.

Das EM*)-Reagens wurde für alle Versuche wie folgt bereitet: Lösung A enthielt 5% p-Dimethylamino-benzaldehyd in Eisessig. Lösung B war eine 10%-ige Phosphorsäure (D_{15} 1,76) in Eisessig.

Beide Lösungen wurden getrennt aufbewahrt.

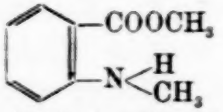
Zur Prüfung der ätherischen Öle und Riechstoffe wurden etwa 0,1—0,5 ccm (oder 0,1—0,5 g) derselben in 5 ccm Eisessig gelöst, je 1 ccm der Lösungen A und B hinzugefügt und unter Berücksichtigung der Eigenfarbe des Untersuchungsobjektes die nunmehr einsetzenden Farben beobachtet.

Da p-Dimethylamino-benzaldehyd mit verschiedenen Körperklassen, besonders Pyrrol-Abkömmlingen und vor allem auch mit solchen N-Verbindungen reagiert, die freie oder zum Teil substituierte Aminogruppen enthalten, so war es notwendig, eine Auswahl dieser Körper, zumal sie in ätherischen Ölen vorkommen können, auf ihr Verhalten gegen das EM-Reagens zu untersuchen. Die folgende Übersicht gibt darüber Auskunft.



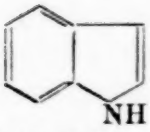
Anthranilsäure-methylester

Intensiv gelb, bei hoher Konzentration orangegelb



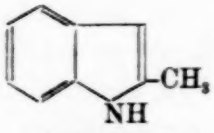
Methyl-anthranilsäure-methylester

grüngelb



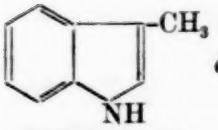
Indol[9])

violett-rosa bis bordeauxrot, in der Verdünnung rosa



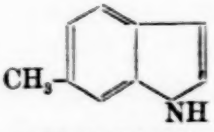
α-Methyl-indol

intensiv kirsch- bis himbeerrot



β-Methyl-indol (Skatol)[10])

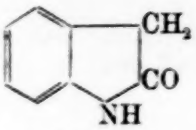
deutlich weinrot



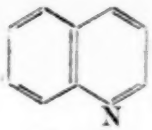
7-Methyl-indol

deutlich rotviolett

*) „Ehrlich-Müller-Reagens", auch im weiteren in dieser Abkürzung so genannt.

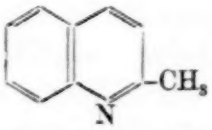


Ox-indol — tiefgelb mit rötlichem Stich

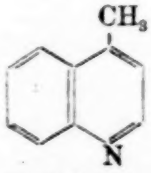


Chinolin — intensiv gelb

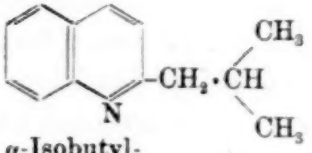
Iso-chinolin — keine Verfärbung



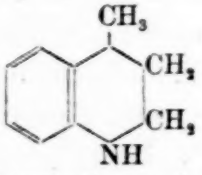
α-Methyl-chinolin (Chinaldin) — intensiv gelb



γ-Methyl-chinolin (Lepidin) — grüngelb

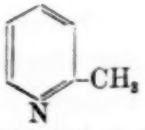


α-Isobutyl-chinolin — stark gelbgrün

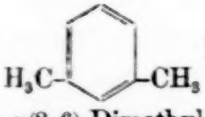


Tetrahydro-methyl-chinolin — intensiv gelb mit rötlichem Stich

Pyridin — keine Verfärbung (technisch reines Pyridin gibt dagegen eine Gelbfärbung)

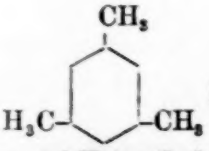


α-Methyl-pyridin (Picolin) — keine Verfärbung

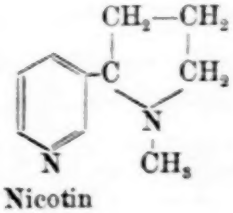


α-α(2,6)-Dimethyl-pyridin (Lutidin) — Keine Verfärbung

2,4-Dimethyl-pyridin (α-γ-Lutidin) — Keine Verfärbung



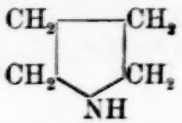
α, γ-α′-Trimethyl-pyridin (Collidin) — Keine Verfärbung



Nicotin — citronengelb, aber weniger intensiv

intensiv rotviolett

Pyrrol



hellgelb, später vertieft gelb

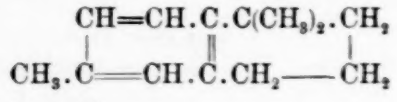
Pyrrolidin

Was die Konstitution dieser Farbstoffe anbelangt, so herrscht darüber noch keine endgültige Klarheit[11]). Im Zusammenhang mit der Frage der Konstitution der von mir beobachteten Verbindungen aus Azulenogenen mit p-Dimethylamino-benzaldehyd wird darauf Bezug genommen werden.

Von sonstigen in der Natur vorkommenden isolierten Riechstoffen geben mit dem EM-Reagens nach einer Zeit von 5 bzw. 30 Minuten keine Reaktion: Anethol, Benzylalkohol, Benzaldehyd, Borneol, Carvacrol, Camphen, Campher, Cumarin, Citral, Citronellal, Citronellol-i, Citronellol-d, Citronellol-l, Diacethyl, Exaltolid*) (Lakton der 14-Oxy-14-decan-1-carbonsäure), Eucalyptol, Eugenol, Farnesol*) (künstlich), Fenchon, Fenchylalkohol, Geraniol, extra rein, Iso-safrol, Iso-eugenol, l-u-i-Linalool, Methylumbelliferon, Methylcinnamat, Methyleugenol, Methylheptenon, Menthol, Menthon, Nerol, Nerolidol*), Phenylpropylalkohol, Phenylessigsäure-äthylester, Safrol, Terpineol-i, Terpineol-l, Terpineol-d, Vanillin und Zimtaldehyd.

Während die vorgenannten Produkte sich erwartungsgemäß gegen das EM-Reagens negativ verhalten, zeigen die folgenden Stoffe mit demselben Reagens typische azulenogene Farbreaktion (vgl. nachstehende Tabelle auf S. 239).

Auf der Suche nach Modell-Substanzen, die für die Konstitutions-Erforschung der Farbstoffe aus terpen-chromogenen**) Verbindungen und p-Dimethylaminobenzaldehyd geeignet erschienen, hat sich u. a. insbesondere das nach der Vorschrift von Bogert und Mitarbeiter[12]) dargestellte Jonen von der Formel



als sehr geeignet erwiesen.

Dieser aus α-Jonon hergestellte alicyclische Kohlenwasserstoff gibt mit dem EM-Reagens eine anfangsrote, später prächtig

*) Es handelt sich um Produkte der Firma Firmenich & Co., Genf.

**) Über diesen Ausdruck vgl. S. 242.

Produkt	Nach 15 Minuten	Nach etwa 1 Stunde
Leichte Terpenfraktion des Geraniumöles Réunion	hell-violett	rein violett
Schwere Terpenfraktion des Geraniumöles Réunion	deutlich blaugrün	rein congoblau
Leichte Terpene von Nelkenöl, Madagascar	schwach rosa	schön hell rotviolett
Elemol, fest d_{15}: 0,9450; n_D^{20}: 1,4960; α_D^{20}: − 5°	rosa	rosa mit violettem Stich (nach 24 Stunden schmutzig rotviolett
Elemol, flüssig d_{15}: 0,9670; n_D^{20}: 1,5040; α_D: −10°	schwach veilchenblau	deutlich veilchenblau
Santalol (aus Sandelholzöl, ostindisch)	hell rotviolett	deutlich rotviolett
Vetivenol aus Vetyveröl, Java d_{15}: 1,0006; n_D^{20}: 1,5235; α_D^{20}: + 42°	stark grünblau	congoblau
Flüssiger Kohlenwasserstoff aus Java-Citronellöl d_{15}: 0,8870; n_D^{20}: 1,4903; α_D^{20}: − 11,3°	rosa	deutlich verstärkt
Flüssiger Sesquiterpenalkohol aus Java-Citronellöl $d_{15°}$: 0,9266; a_D^{20}: 1,5078; α_D^{20}: + 45°	rosa	deutlich verstärkt

bordeauxrote Färbung; allerdings benötigt die Kondensation eine stärkere Konzentration der Phosphorsäure. Da die Untersuchungen dieses in mannigfaltiger Hinsicht interessanten Farbstoffes noch nicht abgeschlossen sind, so wird die genaue Darstellung und die Eigenschaften desselben in einer gesonderten Abhandlung beschrieben werden. Als zugleich wichtige Nachweisreaktion sei hier nur vermerkt, daß dieselbe eine Reinheitsprüfung des α-Jonons gestattet. β-Jonon verhält sich, wie gleichfalls später näher ausgeführt werden wird, komplizierter.

Im Laufe der Untersuchung fand eine theoretische Voraussetzung ihre Bestätigung, nämlich, daß eine gewisse Anzahl (mindestens 2) alicyclischer Doppelbindungen, die in Konjugation mit dem angegliederten p-Dimethyl-aminobenzal-Rest stehen, für das Auftreten des Farbphänomens verantwortlich sind.

Nun wirkt bekanntlich die Dimethylaminogruppe im p-Dimethylaminobenzaldehyd stark auxochrom, so daß bei Einführung desselben in ein chromogenes Terpen bereits eine geringere Anzahl Doppelbindungen nötig ist, um Farbstoffbildung hervor-

zurufen. Die Chromogene der Azulene enthalten, wie bereits eingangs bemerkt, nach den Untersuchungen von Pfau und Mitarbeiter[3]) eine weitaus größere Anzahl konjugiert angeordneter Doppelbindungen, so daß zur Bildung der farbigen Azulene nur eine einfache Dehydrierung bzw. Dehydratisierung genügt.

Die mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Terpenen erhaltenen Farbsalze dürften aus noch später zu erörternden Gründen formell die Konstitution

(R = Rest des Azulenogens)
(X = Säurerest)

besitzen. Beispielsweise hat das p-Dimethyl-aminobenzal-Jonen-Hydrochlorid typische Indicatoreigenschaften.

Es war daher naheliegend, daß eine Auswahl von jenen aliphatischen Terpenalkoholen und Sesquiterpenalkoholen bei der Ringkondensation auf Bildung von azulenogenen Verbindungen mittels der EM-Reaktion untersucht wurden.

Wie nachstehende tabellarische Versuchsreihe (vgl. S. 241) zeigt, sind die Resultate recht interessant.

Die Reaktionen wurden allgemein wie folgt ausgeführt: 0,2 ccm des zu untersuchenden Produktes wurden in 2 cm Eisessig gelöst und einesteils mit 0,5 ccm Phosphorsäure (Dichte 1,75), anderseits mit 0,5 ccm Phosphorsäure und 1 ccm einer 5%igen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in Eisessig versetzt.

Aus der Versuchsreihe ergibt sich, daß die intensivsten Farbreaktionen konstitutionsgemäß die bekannten Sesquiterpenalkohole Nerolidol und Farnesol geben. Nach den Untersuchungen von Ruzicka und Capato[13]) werden sie in Sesquiterpene vom Bisaloben-Typus umgewandelt.

Entsprechend seiner gesättigten Natur reagiert naturgemäß Dihydrocitronellol unter dem Einfluß cyclisierender Agenzien mit p-Dimethylaminobenzaldehyd auch beim Kochen nicht.

Das erste Auftreten von Farbe (rot-rotviolett) bei derartigen Kondensationsprodukten ist anscheinend im acyclischen Ring an die Gruppierung

(mit p-Dimethylaminobenzaldehyd kondensierbar)

gebunden.

A. Reaktion mit H_3PO_4

Produkt	Nach etwa 30 Min.	Aufgekocht und 1 Std. stehen gelassen
Citronellol-d aus Citronellal	keine Reaktion	klar, wenig verändert
Geraniol	sehr schwach rötlich	starke Trübung, braun
Cyclogeraniol	keine Reaktion	klar, farblos
Nerol*)	hell rötlich	starke Trübung, intensiv rotviolett
Dihydro-citronellol	keine Reaktion	klar, schmutzig bräunlich
Linalool (aus Bois de rose Brésil)	starke Trübung farblos	starke Trübung, intensiv rotviolett
Nerolidol*)	hell rötlich	veilchenblau (violett)
Farnesol*)	hell rötlich	veilchenblau
Dihydrocarveol	hell rötlichgelb	klar, dunkel indanthrenblau
Menthol, natürlich	keine Reaktion	klar, gelblich
Terpineol, flüssiges Handelsprodukt	rötlich	starke Trübung, violettrot
Terpineol-l, kryst. Schmp. 30°	schwach rötlich	starke Trübung, hell rotviolett
Terpineol-d, kryst. Schmp. 32°	sehr schwach rötlich	klar, hell rotviolett

B. Reaktion mit H_3PO_4 und p-Dimethylaminobenzaldehyd

Produkt	Nach etwa 30 Min.	Aufgekocht und 1 Std. stehen gelassen
Citronellol-d aus Citronellal	rötlich gelb	hell schmutziggrün mit violettem Stich
Geraniol	rötlich violett	intensiv rotviolett
Cyclogeraniol	keine Reaktion	klar, gelb vertieft
Nerol	intensiv rotviolett	starke Trübung, intensiv rotviolett
Dihydro-citronellol	klar, gelblich	klar, schmutzig-bräunlich
Linalool (aus Bois de rose Brésil)	deutlich rotviolett	starke Trübung, intensiv rotviolett
Nerolidol	intensiv rotviolett, Trübung	veilchenviolett
Farnesol	Trübung intensiv rotviolett	starke Trübung, veilchenviolett
Dihydrocarveol	hell indanthrenrot-violett	klar, dunkel-indanthrenblau
Menthol, natürlich	keine Reaktion	klar, gelblich
Terpineol, flüssiges Handelsprodukt	deutlich rotorange	starke Trübung, violettrot
Terpineol-l, kryst. Schmp. 30°	deutlich rotorange	starke Trübung, hell violettrot
Terpineol-d, kryst. Schmp. 32°	ziemlich violettrot	klar, violettrot

*) Synthetische Produkte der Firma Firmenich & Co., Genf.

Die durch die bisherigen Versuche gewonnene Erkenntnis, daß gewisse aliphatische und alicyclische Terpene, Sesquiterpene oder deren Alkohole mit p-Dimethylaminobenzaldehyd unter bestimmten Bedingungen Farbstoffe bilden können, wird eine zweckmäßigere und umfassendere Bezeichnung solcher Verbindungen notwendig. Man spricht deshalb besser von Terpenchromogenen, die z. B. in Verbindung mit einer auxochromen Gruppe, in diesem Falle unter den Einfluß des Dimethylaminobenzalrestes, in Terpenochrome übergehen. Diejenigen Verbindungen, die unter der Einwirkung cyclisierender Agenzien erst in Terpenchromogene übergehen, wie Farnesol oder Nerolidol, möchte ich als ψ-Terpenchromogene bezeichnen. Die Azulenogene bzw. Azulene stellen also nur eine Sondergruppe in der Klasse der Terpenchromogene bzw. Terpenochrome dar.

Bemerkenswert ist nach den oben mitgeteilten Versuchen das verschiedene Verhalten von Geraniol und seinem diastereoisomeren Nerol. Letzteres bildet unter den angegebenen Verhältnissen bei Zimmertemperatur intensiv farbige Verbindungen, während Graniol dies nur in der Wärme tut. Die leichte Chromogenbildung bestätigt die cis-Lage der OH-Gruppe im Molekül des Nerols.

Nachdem so gewisse theoretische Grundlagen für die EM-Reaktion geschaffen sind, mögen die Resultate folgen, die an zahlreichen ätherischen Ölen mittels des EM-Reagens erhalten wurden.

Gruppe I

Ätherische Öle, die gar nicht oder kaum mit dem EM-Reagens eine veränderte Farbe zeigen, d. h. Hellgelb bzw. Gelb mit rötlichem Stich

Bayöl (Porto Rico)	Narzissenblütenöl, konkret, Grasse
Bittermandelöl	Nelkenöl, Madagascar
Cardamomöl, engl.	Orangenöl, süßes, ital.
Cardamomöl, franz.	Pappelknospenöl
Cedernblätteröl, amerik.	Sassafrasöl
Cedratöl, ital.	Saturejaöl
Citronenöl, farblos, ital.	Schierlingstannennadelöl, amerik.
Corianderöl, holl.	Styraxöl
Crap-Fruchtöl	Thymianöl, span. 65/70% Thymol
Dillöl, engl.	Wintergreenöl, echt
Fichtennadelöl, sibir.	Ylang-Ylangöl, Nossi Bé
Huon-Pinöl	Ylang-Ylangöl, Manila
Irisöl, konkret (etwas rosa)	Zimtöl, Ceylon
Myrthenöl, franz.	

Gruppe II

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine deutlich vertieft gelbe bis später schwach rötliche Farbe zeigen

Basilicöl, Comores
Bergamottöl, destilliert (ohne Rückstand)
Buccoblätteröl
Champaccaöl
Citronenöl, kaliforn. (kaltgepr.)
Erigeronöl, amerik.
Gardenia odoressence (Garnier, Paris)
Latschenkieferöl, Tirol
Mousse d'arbre décoloreé
Narzissenblütenöl Grasse
Neroliöl, „Bigarade"
Neroliwasseröl
Nigellaöl
Petitgrainöl „Grasse"
Petitgrainöl „Paraguay"
Rautenöl, span.
Sellerieöl, etwas alt
Weinhefenöl, deutsch, grün
Ylang-Ylangöl, Bambao extra, I—III

Gruppe III

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine mehr rötliche bis rote bzw. weinrote Färbung zeigen

Bergamottöl, Reggio
Douglas-Fichtennadelöl
Estragonöl, franz.
Fenchelöl, bitter
Fenchelöl, süß
Fichtennadelöl, dalm. (mehr rotorange)
Helichrysumöl, etwas alt
Ho-Oil, japan.
Hyacinthöl, absolut, holländ.
Jasminöl, absolut (Ligurien)
Kamillenöl, afrik., alt
Kümmelöl, roh, holl.
Liebstocköl
Macisöl
Mousse de chêne, braun
Muskatellersalbeiöl
Nelkenöl, Zansibar (tief-bordeauxrot)
Nelkenöl, engl. (mehr himbeerrot)
Niauliöl
Orangenöl, bitter (fast weiß)
Orangenöl, bitter, ital. (stark orangerot)
Orangenöl, süß, afrik.
Perubalsamöl
Pfefferminzöl, ungar.
Pimentöl
Rose de Mai, Grasse
Salbeiöl, dalmat.
Sandelholzöl, austral.
Sandelholzöl, ostind. Mysore (leuchtend orangerot mit violettem Stich)
Schlangenwurzelöl
Sternanisöl, chin.
Vetyveröl, Java (Importware)
Wacholderbeeröl, Tirol
Ylang-Ylangöl, Bambao „super extra"
Ylang-Ylangöl, Bourbon „III. Qual."
Ylang-Ylangöl, Bourbon „extra"

Gruppe IV

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine rein Rosafärbung zeigen

Citronellöl, Java
Cypressenöl
Ingweröl
Lavendelöl, Barrême, konkret, franz.
Lavendelöl, Mt.Blanc 40/42 % Ester
Lavandinöl, konkret, franz.
Limetteöl, handgepreßt
Lorbeerblätteröl, dalmat.
Mastixöl
Muskateller-Salbeiöl
Palmarosaöl, Java
Pfefferminzöl, japan.
Rosenholzöl, Brasilien
Sadebaumöl, Tirol
Wacholderholzöl, Tirol
Wacholderbeeröl, dalm.

Gruppe V

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine gelbe bis gelbgrüne Färbung zeigen

Anisöl, russ.	Cuminöl	Eucalyptusöl, span.
Birkenrindenöl, engl.	Dillöl, ind.	Moschuskörneröl

Gruppe VI

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine grüne bzw. schmutzig-grüne Färbung zeigen

Lemongrasöl, javan.	Linaloeöl, mexik.	Verbenaöl, kultiviert, ital.
Lemongrasöl, ostind.	Rosenholzöl, Cayenne (leicht grünlich)	Weinhefenöl, deutsches

Gruppe VII

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine anfangs grüne, später (veilchenblau bzw. congoblau), blaugrüne — violettgrüne — stahlblaue Färbung zeigen

Absinthöl, Piemont	Geraniumöl, Bourbon
Baldrianöl	Geraniumöl, Madagascar
Blé du Pagode (Indien) (Gingergras)?	Gingergrasöl, ind.
Cajeputöl, Java	Gurjunbalsamöl
Calmusöl	Kamillenöl, engl.
Campheröl (D_{15}: 0,985)	Petersilienblätteröl (etwas alt)
Campheröl (D_{15}: 1,070)	Pfefferöl, Cayenne
Canangaöl „Bantam“	Safranöl, entfärbt, franz.
Costuswurzelöl	Tannenzapfenöl, Tirol
Eucalyptusöl, „Dives“ (85 % Piperitone)	Weinhefenöl, holländ. grün (grünblau mit roter Nuance)

Gruppe VIII

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine blaue bis violette Färbung zeigen

Angelikasamenöl	Auricariaöl	Thymianöl, weißes, ital.
Angelikawurzelöl	Campheröl, leicht	(hell schmutzig-violett)

Gruppe IX

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine mehr rotviolette Färbung zeigen

Carottenöl, absol., franz.	Lavendelöl, engl.
Carottenöl, dest., franz.	Lavendelöl, ital. (etwas schn.)
Cascarillöl, engl.	Linaloeholzöl, mex.
Cascarillöl (in Deutschland dest.)	Nelkenöl „Griffe“
Cedernholzöl, Florida	Olibanumöl
Elemiöl	Opoponaxöl
Galbanumöl	Petitgrainöl „Comores“
Guajakholzöl	Pfefferminzöl, chin.
Hysopöl, Piemont	Poleyöl, span.
Krauseminzöl, amerik.	Sandelholzöl, westind.

Gruppe X

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine violette bis stahlblaue bzw. veilchenblaue Färbung zeigen

Citronellöl, Java	Helicrysumöl, dalmat.
Edeltannenöl, Tirol	Kiefernnadelöl, Tirol
Geraniumöl, afrik.	Mimosablütenöl, absolut, franz.
Geraniumöl, Congo	Rosmarinöl, dalmat.
Geraniumöl, Morokko „Typ Cote pur“	Spiköl, span.

Gruppe XI

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine mehr congoblaue (stahlblaue) Färbung zeigen

Copaviabalsamöl	Patschoulyöl „Atjeh“
Cubebenöl	Patschoulyöl Penang“ (tiefcongoblau, mehr rotstichig)
Geraniumöl, Grasse „Capitatum“	Pfefferminzöl, russ. rohes
Geraniumöl, Marakesch „Rosat“	Ysopöl, franz. (etwas alt)
Palmarosaöl, Nossi Bé	

Gruppe XII

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens eine anfangs rosa bis später violette bzw. veilchenblaue Färbung zeigen

Bergamotteöl, sogen. „distillée 70°“	Citronellöl, Ceylon
Birkenknospenöl	Fichtennadelöl, Tirol
Canangaöl „Cheribon“	Majoranöl, gewöhnl.
	Melissenöl, deutsches

Gruppe XIII

Ätherische Öle, die mit dem EM-Reagens keine ausgesprochen einheitlichen Farben zeigen

	Anfangs	Später
Anymeöl	tief eosin-orangerot	intensiv violett
Basiliceöl, franz.	gelbrot mit violettem Stich	verstärkt
Cistusöl	schmutzigviolett	dunkel, weinrot
Rosenöl, bulg.	wenig verändert	deutlich indanthrenviolett
Rosenöl, bulg., Karlovo	leicht schmutzig	schwach blau
Rosenöl, bulg.	wenig verändert	indanthrenviolett
Vetyverol Bourbon	schmutzig grünlich	mehr rötlichen Stich
Myrthenöl, engl.	tief eosinrot	mehr blauviolett
Jaborandiöl	gelbbraun, mit rötl. Stich	vertieft
Rosenöl Grasse (absolue)	schmutzig gelb	hell rotviolett (etwas schmutzig)
Rosenöl Grasse (suprême)	gelb-rötlich	schmutzig braun, mit rötlichem Stich
Irisöl, konkret (Charabot)	hell rötlichgelb	deutlich bordeauxrot, dann mehr violett

Diskussion der vorstehenden Ergebnisse

Die Untersuchungen an etwa 195 ätherischen Ölen zeigen, wie verschiedenfarbig das EM-Reagens auf die einzelnen Individuen anspricht. Es empfiehlt sich, die beschriebenen Gruppen gesondert zu behandeln.

Gruppe I. Auf die hierin verzeichneten ätherischen Öle ist praktisch das EM-Reagens ohne Einwirkung. Ihre gelegentlich beobachteten geringen Farbänderungen könnten nur auf das Vorhandensein von Terpenchromogenen in ganz untergeordneter Menge zurückzuführen sein.

Gruppe II. Die Vertreter dieser Gruppe entstammen allen jenen Ölen, von denen man z. T. weiß, daß sie kondensierbare Stickstoffverbindungen enthalten. Azulenogene Stoffe dürften hier nicht in nachweisbaren Mengen vorhanden sein.

Gruppe III. Rote bis weinrote Färbungen lassen einerseits auf ein Vorhandensein von Pyrrol-Abkömmlingen, anderseits aber auch auf die Gegenwart von terpenchromogenen Substanzen, jedoch nicht vom Typus der Azulenogene, schließen. Die weiteren Untersuchungen werden darüber Aufschluß geben müssen.

Gruppe IV. Als interessant erscheint die hierbei auftretende sehr einheitliche Rosafärbung, die auf das Vorhandensein einer ganz bestimmten chromogenen Verbindung schließen läßt. Echte Azulenogene fehlen auch hier.

Gruppe V. Bei den 6 hier verzeichneten ätherischen Ölen dürften bereits echte azulenogene Stoffe in Erscheinung treten, die weiter in der

Gruppe VI. dominierender zum Ausdruck kommen.

Aber erst größere Mengen solcher Azulenogene finden sich in den ätherischen Ölen der Gruppen VII—XI. Die Farberscheinungen beginnen meistens mit Grün, durchlaufen alsdann eine violette bis violettgrüne Zone, um, speziell wie in den Gruppen X und XI, in ein reines Congo- bis Stahlblau überzugehen.

Die ätherischen Öle der Gruppen XII und XIII dürften Gemische von niederen und höheren (azulenogenen) Terpenchromogenen enthalten. Es wird der Mühe wert sein, in einzelnen Fällen der Natur der zum Teil sehr ausgeprägten Farbstoffbildner nachzugehen.

Die des öfteren beobachteten kontinuierlichen Farbübergänge dürften, abgesehen von auftretenden Mischfarben, vermutlich teilweise auf Sauerstoffempfindlichkeit zurückzuführen sein, wobei dahingestellt bleiben möge, ob der Bildung der endgültigen Kondensationsprodukte nicht auch gewisse Leucostufen vorausgehen.

Zuletzt mögen noch einige Bemerkungen über das präformative Vorkommen der stark farbstoffliefernden Terpenchromogene gestattet sein. So dürfte die stark ausgeprägte Eigenschaft der vielfach ungesättigten Terpen- bzw. Sesquiterpenalkohole (z. B. Farnesol und Nerolidol), leicht unter Ringschluß dehydratisiert zu werden, dafür verantwortlich sein, daß bei der immerhin nicht milden Gewinnungsweise der meisten ätherischen Öle die dehydratisierende oder dehydrierende Wirkung des gespannten Dampfes zur Bildung der Terpenchromogene führt. In der Tat zeigen durch kalte Extraktion unter schonenden Bedingungen gewonnene „Essences concrètes" keine oder wesentlich geringere terpenchromogene Farbreaktionen.

Am Ende meiner Abhandlung möchte ich bemerken, daß das reichhaltige Beobachtungsmaterial, das hier nur in kurzen Zügen zur Darstellung kommen konnte, sehr viele Fragen aufwirft, die eines eingehenden Studiums bedürfen. Zum qualitativen Nachweis terpenchromogener Verbindungen eignet sich indes die EM-Reaktion vorzüglich, sowie auch zu Reinheitsprüfungen mancher Riechstoffe.

Schrifttum

1. Piesse, C. R. Acad. Sci. **57**, 1016 (1863); Chem. News 8, 245, 273 (1863); C. **1864**, 320.
2. L. Ruzicka u. Rudolph, Helv. chim. Acta **9**, 118 (1926); vgl. auch L. Ruzicka u. A. J. Haagen-Smit, Helv. chim. Acta **14**, 1104 (1931).
3. St. Pfau u. Pl. Plattner, Helv. chim. Acta **19**, 858 (1936). Die Darstellung des einfachsten Azulens, nämlich des Bicyclo-(0,3,5)-decapentaens (1,3,5,7,9) gelang Pl. Plattner u. A. Pfau, Helv. chim. Acta **20**, 224 (1937).
4. S. Sabetay, C. R. Acad. Sci. **199**, 313 (1934); Ann. des Falsifications **331—332**, 1 (1936).
5. Vgl. die entsprechende Literatur bei St. Pfau u. Pl. Plattner, a. a. O. und bei S. Sabetay, a. a. O.

6. P. Ehrlich, Med. Woche **1901**, Nr. 15; vgl. auch A. Müller, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **251**, 1 (1937); vgl. daselbst auch die übrige Literatur.
7. H. Fischer u. Fr. Meyer, zitiert d. A. Müller, a. a. O.
8. Neuerdings haben R. Wasicki u. O. Frehden, Mikrochim. Acta 1, 55 (1937), zum Nachweis von Aminen p-Dimethylaminobenzaldehyd in Eisessig benutzt.
9. Über den Indol-Nachweis mit p-Dimethylaminobenzaldehyd unter anderen Bedingungen, vgl. Steensma, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **47**, 25 (1906); F. Weehnizen, Pharmac. Weekbl. **45**, 1325 (1908); Ber. v. Schimmel u. Co. **1909** I, 142; G. Thoemke, Zbl. Bakteriol. Parasitenkunde Infektionskrankheiten I. Abt. **113**, 520 (1929); C. **1929** II, 3044.
10. Über den Skatol-Nachweis mit p-Dimethylaminobenzaldehyd, vgl. auch C. Gautier u. T. Noyer, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées v. 19. XII. **1908**; Bull. Soc. Chim. IV **5**, 256 (1909); Ber. v. Schimmel u. Co., **1909** II, 213.
11. Vgl. insbesondere H. Rupe u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **18**, 1396 (1935); F. R. Storck, Dissertation, Basel 1936.
12. M. Bogert u. V. G. Fourman, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4670 (1933).
13. L. Ruzicka u. E. Capato, Helv. chim. Acta **8**, 259 (1925).

Genf, Wissenschaftliches Laboratorium der Usines de l'Allondon, La Plaine.

Die Reindarstellung und Eigenschaften des Jonens

Von **Arno Müller**

(Eingegangen am 28. September 1938)

In der vorangehenden Abhandlung wurde das Jonen als Modellsubstanz für terpen-chromogene Verbindungen herangezogen. Es war daher wichtig, ein absolut reines Präparat für die beabsichtigten Versuche zu verwenden.

Die von Bogert und Fourman[1]) angegebene Vorschrift, d. i. zweimalige Behandlung von α-Jonon mit Jod und Natrium, ergab zunächst ein Produkt, das noch eine Oximierungszahl[2]) besaß und, auf Jonon berechnet, etwa 3% von diesem Keton enthielt.

Um das Ionen weiter zu reinigen, wurde es noch ein drittes Mal mit Jod behandelt und nach der Waschung mit Natriumthiosulfatlösung und scharfer Trocknung mit Natriumsulfat zweimal über Natrium bei Atmosphärendruck destilliert.

Dasselbe besaß jetzt keine Oximierungszahl mehr, und was besonders auffallend war, die Intensität der EM-Reaktion[3]) war wesentlich zurückgegangen. Es trat bei dieser Reaktion eine mehr rötlichbraune Farbe in Erscheinung.

Reines Jonen ist eine farblose Flüssigkeit von minzigkohlenwasserstoffartigem Geruch. Es schmeckt petrolartig und zeigt unter filtriertem Quarzlicht eine sehr schwache violette Fluorescenz.

Die physikalischen Kennzahlen ergeben sich aus nachfolgender Zusammenstellung:

---

[1]) M. T. Bogert u. V. G. Fourman, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4670 (1933).

[2]) R. E. Meyer u. Usines de l'Allondon S. A., Riechstoffindustrie **3**, 136 (1928).

[3]) Vgl. vorstehende Abhandlung.

	Beobachter		
	Bogert u. Fourman[1])	Tieman u. Krüger[4])	A. Müller
Dichte bei 20°	0,9331	0,9338	0,9356
Refraktion n^D_{20}	1,5225	1,5244	1,5257
Siedepunkt	240—242° (752 mm)	—	238—239° (730 mm)
Viscosität in Centipoisen . . .	—	—	3,9 cp
Oberflächenspannung in Dyn/cm	—	—	35,46

Aus vorstehenden Zahlen läßt sich noch folgendes[5]) berechnen:

m_D		$E\Sigma_D$	$m \times n_D^{20}$		E-Wert	P		Δ
Gef.	Ber.		Gef.	Ber.		Gef.	Ber.	
57,06	56,43	+0,63	265,5	262,65	+2,85	453,8	451,7	+2,1

Die vorstehenden Ergebnisse sprechen durchaus für die Konstitution des Jonens als 1,1,6-Trimethyltetralin.

Während nun im Gegensatz zum β-Jonon das reine Jonen mit dem EM-Reagens keine tieffarbigen Kondensationsverbindungen einzugehen vermag, tritt die Bildung derselben aber sofort ein, wenn man die Konzentration der Phosphorsäure erhöht.

Wurden beispielsweise 0,5 g Jonen in 5 ccm Eisessig mit 0,5 g Phosphorsäure ($D_{15} = 1{,}76$) und 2 ccm einer 5%-igen Lösung von p-Dimethylamino-benzaldehyd in Eisessig versetzt, so färbte sich das Ganze sofort gelbrot. Nach 1 Stunde war schließlich das Reaktionsgemisch tief bordeaurot geworden. Ohne p-Dimethylamino-benzaldehyd wurde nur eine schwach rosa Farbe erhalten.

Hieraus ergibt sich u. a., daß die verschiedene Reaktionsfähigkeit des β-Jonons und des Jonens auf der Bildung konstitutiv verschiedener Farbsalze beruht.

Wie bereits in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt, bietet die EM-Reaktion ein ausgezeichnetes Hilfsmittel, um α-Jonon auf die Gegenwart von β-Jonon zu prüfen.

---

[4]) Tiemann u. Krüger, Ber. **31**, 873 (1898).

[5]) Es bedeuten: m_D = Molekularrefraktion, $E\Sigma_D$ = spez. Exaltation der Molekularrefraktion, $m \times n_D^{20}$ = molekularer Brechungskoeffizient, E-Wert [vgl. F. Eisenlohr u. E. Wöhlisch, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1746 (1920)], P = Parachor, Δ = Differenz aus gefundenem und berechnetem Parachor.

Genf, Wissenschaftliches Laboratorium der Usines de l'Allondon, La Plaine.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Ein neues Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde

Von **Burckhardt Helferich, Rolf Streeck** u. **Erich Günther**

(Eingegangen am 27. September 1938)

Zur Überführung von Arylcarbinolen (Oxymethylbenzolen) in die entsprechenden Aldehyde sind sehr viele verschiedene Oxydationsmittel verwendet worden. Merkwürdigerweise findet sich aber in der Literatur kaum eine Stelle, die für diesen Zweck Salpetersäure benutzt. Nur von Cannizaro[1]) ist angegeben, daß die Einwirkung gewöhnlicher Salpetersäure bei gelinder Wärme den Benzylalkohol zu „Benzoyl–Wasserstoff" umwandelt. Genauer bekannt und genauer untersucht ist die Oxydation des Salicins zu Helicin mit verd. Salpetersäure bei Zimmertemperatur[2]).

Wahrscheinlich wird die Sorge, daß der zunächst entstehende Aldehyd durch noch unverbrauchte Salpetersäure oder durch nitrose Gase weiter oxydiert oder nitriert wird, von Versuchen in dieser Richtung abgehalten haben. Daß diese doppelte Sorge in manchen Fällen nicht grundlos ist, beweisen Arbeiten über die Darstellung des Helicins (vgl. oben), die bei unvorsichtiger Oxydation des Salicins bis zu Nitrosalicylsäure gehen kann.

Im Rahmen von Untersuchungen über die fermentative Spaltung der β-Glucoside von aromatischen Oxy-Aldehyden und anderen Substanzen[3]) sollten größere Mengen von 4-Oxyisophthalaldehyd hergestellt werden. Die bisher für diese Sub-

[1]) Liebigs Ann. Chem. **88**, 129 (1853).
[2]) H. Schiff, Liebigs Ann. Chem. **154**, 15 (1870).
[3]) Doktordissertation Rolf Streeck, Leipzig 1936.

stanz angegebenen Wege ergaben stets nur sehr schlechte Ausbeuten. Die Darstellung des gesuchten Oxy-dialdehyds gelang schließlich durch Oxydation des 6-Oxy-3-oxymethyl-benzaldehyds[1]) mit starker Salpetersäure bei nicht allzuhoher Temperatur in auffallend guter Ausbeute.

Diese unerwartete Entdeckung veranlaßte uns, auch in anderen Fällen die Oxydation von substituierten Oxymethylbenzolen mit starker Salpetersäure zu untersuchen. Dabei stellte sich in den im experimentellen Teil beschriebenen Fällen heraus, daß diese Oxydation in häufig erstaunlich guter Ausbeute zu Aldehyden führt. Es sind damit eine Reihe von Aldehyden leichter als bisher zugänglich geworden, zumal wenn man berücksichtigt, daß Oxy-methylverbindungen aromatischer Substanzen durch die Kondensation dieser aromatischen Substanzen mit Formaldehyd und Salzsäure hergestellt werden können.

Die Gefahr einer Weiteroxydation des Aldehyds zur Säure wird vielleicht gerade durch die hochkonzentrierte Säure und die Möglichkeit der Bildung von sogenannten Aldehydnitraten[2]) vermindert. Die Gefahr der Nitrierung im Kern wird durch die Art und Zahl der Substituenten beeinflußt. Weitgehend hintenangehalten wird die Nitrierung durch niedrige Temperatur und durch die meist kurze Dauer der Reaktion.

Beschreibung der Versuche

4-Oxy-isophthalaldehyd

In einer weiten Krystallisierschale werden 25 ccm konz. Salpetersäure (d = 1,4) portionsweise mit 5 g fein gepulvertem 6-Oxy-3-(oxymethyl)-benzaldehyd versetzt, unter Erwärmung und unter stürmischer Entwicklung nitroser Gase geht der Oxyaldehydalkohol sehr rasch in Lösung. Die Temperatur soll 80° nicht übersteigen (Kühlung mit Eiswasser). Das Reaktionsgemisch wird unter gelegentlichem Umschwenken (oder dauerndem Rühren) bei Zimmertemperatur aufbewahrt und nach insgesamt 10 Minuten (von Beginn des Eintragens an ge-

[1]) R. Stoermer u. K. Behn, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2455 (1934).

[2]) Houben, Meth. d. org. Chem. 3. Aufl. Bd. 2, S. 49.

rechnet) die hellgelbe Lösung in 50 ccm Wasser eingerührt. Der dabei in feinen Krystallen ausfallende Oxy-dialdehyd wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gründlich gewaschen und 2-mal aus heißem Wasser unter Zusatz von Kohle umkrystallisiert. Ausbeute 3,5 g oder 70 % d. Th. Die Substanz bildet lange weiße Nadeln vom Schmp. 108—109° korr. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem Wasser. Die verd. wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid rot-violett, durch Alkali schwach gelb gefärbt.

Beim Zusammenbringen der heißen Lösung von 0,4 g Oxy-dialdehyd mit 0,7 g Phenylhydrazin in Alkohol scheidet sich sehr rasch das Bis-phenylhydrazon als gelber krystalliner Niederschlag ab.

3,904 mg Subst.: 0,587 ccm N_2 (korr.).

$C_{20}H_{18}N_4O$ (330,2) Ber. N 17,0 Gef. 17,47

1 g des Oxy-dialdehyds lieferte mit 10 g Kaliumhydroxyd auf Zusatz von einem Tropfen Wasser, 10 Minuten lang geschmolzen, die 4-Oxy-isophthalsäure — verzweigte Nadeln aus Wasser — vom Schmp. 306°.

o-Nitrobenzaldehyd

5 g o-Nitrobenzylalkohol werden in 10 g Salpetersäure (d = 1,4) eingetragen, zur schwachgelben Lösung einige Tropfen rote, rauchende Salpetersäure zugegeben und die Reaktion, wenn nötig, durch ganz gelindes Erwärmen in Gang gesetzt. Unter massenweiser Entwicklung von nitrosen Gasen und starker Selbsterwärmung geht die Reaktion in ganz kurzer Zeit zu Ende. Unbekümmert um die Trennung des Reaktionsgemisches in 2 Schichten wird die ganze Masse in kaltes Wasser eingerührt und das dabei sich abscheidende, rasch erstarrende Öl (4,2 g = etwa 85 % d. Th.) durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Schmelzpunkt, wie in der Literatur angegeben, 43° bis 45°.

p-Nitrobenzaldehyd

10 g p-Nitrobenzylalkohol werden in 10 ccm Salpetersäure (d = 1,4) eingetragen. Die Substanz geht allmählich in Lösung. Nach Zusatz von einigen Tropfen roter, rauchender Salpetersäure beginnt nach mehreren Minuten die Selbsterwärmung.

Unter stürmischer Entwicklung von nitrosen Gasen scheidet sich eine feste krystalline Masse ab. Diese wird nach Verdünnen mit Wasser abgesaugt und aus viel Wasser umkrystallisiert. Ausbeute an p-Nitrobenzaldehyd vom Schmp. 106 bis 107° 8 g = etwa 80% d. Th. Die Identität der Substanz wurde durch ihr granatrotes Phenylhydrazon vom Schmp. 159° weiterhin gesichert.

Terephthal-aldehyd

2,8 g p-Bis-oxymethyl-benzol werden in 8 g Salpetersäure (d = 1,4) eingetragen. Unter starker Entwicklung von Stickoxyden und erheblicher Erwärmung geht die Substanz in Lösung. Durch Zusatz von Wasser wird der Di-aldehyd ausgefällt und nach dem Absaugen und gründlichem Waschen mit Wasser aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 2 g (gleich 80% d. Th.) und Schmp. 115—116°. Auch in den übrigen Eigenschaften stimmt der Bis-aldehyd ebenso wie sein Bis-phenyl-hydrazon mit den in der Literatur angegebenen Eigenschaften überein.

1,3-Dioxymethyl-4,6-dimethyl-benzol[1])

250 g 1,3-Di(chlormethyl)4,6-dimethyl-benzol (Rohprodukt) wurden in 750 ccm Eisessig mit 250 g Kaliumacetat 16 Stunden lang rückgekocht. Der nach dem Eindampfen unter vermindertem Druck verbleibende Rückstand wird mehrfach mit im ganzen etwa 300 ccm Methanol sorgfältig ausgezogen und die vereinigten Filtrate durch Zusatz von Natriummethylatlösung gegen Lackmus neutralisiert. Die in der Lösung vorhandene Diacetyl-Verbindung wird durch Zusatz von weiteren 15 ccm n-Natrium-methylatlösung in der Hitze (10 Minuten langes Kochen) katalytisch durch Umesterung entacetyliert. Der nach dem Verdampfen verbleibende Rückstand liefert das Diol durch Einrühren in 2 Liter kaltes Wasser als feste weiße Masse, die nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator durch Verreiben mit Benzol krystallin erhalten wird. Schmp. 149° bis 151°[1]).

---

[1]) J. v. Braun u. J. Nelles, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1097 (1934).

4,6-Dimethyl-isophthalaldehyd (1,3)

166 g 4,6-Dimethyl-isophthalalkohol werden unter Rühren und Kühlung (Temperatur nicht über 50°) in 1 kg Salpetersäure (d = 1,4) eingetragen. Unter Erwärmung und starker Entwicklung von Stickoxyden geht die Substanz in Lösung. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung ($^1/_2$ Stunde von Beginn des Versuches an gerechnet) wird die hellgelbe Lösung in 2 Liter Wasser eingerührt. Der dabei in farblosen Krystallen ausfallende Dialdehyd wird nach gründlichem Waschen mit Wasser aus 750 ccm 50%-iger Essigsäure umkrystallisiert. Die Substanz bildet lange farblose Nadeln vom Schmp. 112 bis 113°. Ausbeute 139 g = 86% d. Th.

Zur Analyse wurde 1 g in etwa 100 ccm Äther gelöst, diese Lösung mehrfach mit verdünnter Natronlauge gewaschen, nach dem Trocknen mit Natriumsulfat zur Trockne verdampft und der krystalline Rückstand aus 8 ccm Essigsäure von 50% umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz schmilzt bei 107° bis 108° und gibt die erwarteten Analysenzahlen, während das Rohprodukt trotz des etwas höheren Schmelzpunktes stets zu wenig Kohlenstoff enthielt.

3,761 mg Subst.: 10,231 CO_2, 2,005 mg H_2O.

$C_{10}H_{10}O_2$ (162,1) Ber. C 74,03 H 6,22 Gef. C 74,19 H 5,96

Das Bis-phenylhydrazon des Dialdehyds läßt sich leicht durch Eintragen von 2 Teilen (0,2 g) Dialdehyd in eine Lösung von 3 Teilen (0,3 g) Phenylhydrazin in 10 ccm Essigsäure von 50% und etwa $^3/_4$-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad erhalten in schwach gelblichen Krystallen, die nach dem Waschen mit verdünnter Essigsäure und 2-maligem Umkrystallisieren aus Pyridin (6 ccm) + Wasser (2 ccm) bei 195° u. Zers. schmelzen und den erwarteten Stickstoffgehalt zeigen.

4,391 mg Subst.: 0,631 ccm N_2 (22°, 751 mm).

$C_{22}H_{22}N_4$ (342,2) Ber. N 16,37 Gef. N 16,43

Der gleiche 4,6-Dimethyl-isophthalaldehyd entsteht in gleicher Ausbeute, wenn man das Ausgangsmaterial in eiskalte Salpetersäure der gleichen Menge und Stärke einträgt und durch dauernde Kühlung für niedrige Temperatur sorgt. Nach spätestens 15 Minuten ist die Reaktion, diesmal unter nur allmählicher Entwicklung von Stickoxyden, beendet. Die

durch teilweise Ausscheidung des Dialdehyds getrübte Lösung liefert beim Eingießen in Wasser die gesamte Menge in der gleichen Weise wie oben. Verwendet man bei dieser niedrigen Temperatur die doppelte Menge Salpetersäure, so bleibt die Lösung auch nach Schluß der Reaktion klar, ohne daß sonst eine Änderung der Gewinnung oder Ausbeute des Dialdehyds eintritt.

Diese Versuche zeigen, daß zur Oxydation der Arylcarbinolgruppe zum Aryl-aldehyd auch eine Temperatur von 0° in kurzer Zeit ausreicht, eine Temperatur, die in anderen Fällen durch die Empfindlichkeit der sonst im Molekül vorhandenen (z. B. oxydierbaren oder nitrierbaren) Teile notwendig gemacht werden kann.

Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, sind wir für Unterstützung bei dieser Arbeit, besonders durch Überlassung von Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Abkömmlinge des Tetraphenylthiophens, II[1])

(Hocharylierte, VIII)[1])

Von **W. Dilthey** und **Emmi Graef**

(Eingegangen am 4. Oktober 1938)

Nitrierung von Tetraphenylthiophen

Obwohl Tetraphenylthiophen schon sehr lange bekannt ist, fehlt es doch weitgehend an definierten Derivaten, die man aus ihm erhalten könnte. Zwar haben verschiedene Autoren Nitrierungsversuche angestellt, haben auch wohl immer stickstoffhaltige Produkte erhalten, waren aber meistens nicht imstande, reine Nitrokörper zu gewinnen. Nur M. Fleischer[2]) beschreibt ein Tetranitroderivat. Seine Ausführungen lauten: „Rauchende Salpetersäure wirkt heftig auf Thionessal ein. Das erste Produkt ist eine Nitroverbindung $C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$, darauf bildet sich eine schwefelfreie Nitroverbindung $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$ und zuletzt Nitrodrazylsäure; $C_7H_5(NO_2)O_2$. Der Schwefel wird vollständig als Schwefelsäure abgeschieden."

Das erhaltene Nitrothionessal $C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$ ist als ein hellgelbes, amorphes Pulver beschrieben, das über 250° schmilzt. Über die Stellung der Nitrogruppen wird nichts Ausdrückliches gesagt, aber aus dem Umstand, daß Nitrodrazylsäure (p-Nitrobenzoesäure) als Oxydationsendprodukt dieses Prozesses angesehen wird, wäre zu schließen, daß sie p-ständig in den Phenylkernen stehen.

Bei Wiederholung des Versuches von Fleischer konnte kein Tetra-, sondern nur ein Hexanitroprodukt erhalten werden,

[1]) II. Mitteilung, Hocharylierte, VII: J. prakt. Chem. [2] **151**, 185 1938).

[2]) Liebigs Ann. Chem. **144**, 192 (1867).

obwohl die Temperatur im Gegensatz zu Fleischers Versuchen auf 0° gehalten wurde. Rechnet man die Schwefelbestimmung Fleischers — weitere Analysen hat Fleischer nicht ausgeführt — auf einen Hexanitrokörper um, so stellt man fest, daß seine Ergebnisse auf einen solchen viel besser stimmen würden:

$C_{28}H_{16}S(NO_2)_4$	Ber.	S 5,6	Gef.	S 4,8
$C_{28}H_{14}S(NO_2)_6$	Ber.	S 4,86	Gef.	S 4,8

Bei dem Tiefstand unserer Kenntnisse über die Nitrierung des Thionessals und der Tatsache, daß eine Reihe namhafter Forscher sich mit der Nitrierung des Tetraphenylthiophens befaßt hatten, schien eine Inangriffnahme dieses Problems zunächst wenig aussichtsvoll. Allerdings ließ die Durchsicht der Literatur vermuten, daß der Angriff der Salpetersäure gar nicht so sehr schwierig erfolgt, weil ja ein Eintritt von 4 oder sogar 6 Nitrogruppen beobachtet werden konnte.

Da nun zu erwarten war, daß Thionessal nicht auf den ersten Schlag gleich 4 bzw. 6 Nitrogruppen annehmen, sondern daß die Nitrierung stufenweise erfolgen würde, ging man dazu über, unter ganz milden Bedingungen zu nitrieren.

Die hier ausgesprochenen Erwartungen gingen in Erfüllung. Es zeigte sich bald, daß bei der Nitrierung mit erheblich verd. Salpetersäure gearbeitet werden konnte. Als Verdünnungsmittel war der Löslichkeitsverhältnisse des Tetraphenylthiophens wegen ein organisches Lösungsmittel und zwar Eisessig angezeigt. Eine Lösung von 10 g konz. Salpetersäure in 100 ccm Eisessig greift zwar das Thionessal in der Kälte nicht oder zu langsam an, es erfolgt auch keine Lösung, beim Erwärmen aber kommt es zur Auflösung und Nitrierung. Das beim Erkalten ausfallende gelbe Produkt erweist sich als ein Dinitrotetraphenylthiophen vom Schmp. 216°, während ein leichter lösliches Dinitroprodukt vom Schmp. 168° durch Fällen mit Wasser noch aus dem Filtrat erhalten werden konnte. Von diesen beiden Derivaten des Thionessals entsteht das erstgenannte bei weitem als Hauptprodukt,

Um ein Mononitrothionessal zu erhalten, mußte die Salpetersäure in der berechneten Menge zur Anwendung kommen, was in Form von Kaliumnitrat mit Schwefelsäure geschah. Auf diese Weise gelang es dann, ein Mononitrotetraphenylthiophen

zu fassen. Ferner wurde Mononitrothionessaldioxyd aus Thionessaldioxyd durch Nitrieren bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure hergestellt. Das Produkt ist identisch mit dem Oxydationsprodukt von Mononitrothionessal.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß Thionessal mit großer Leichtigkeit nitriert werden kann.

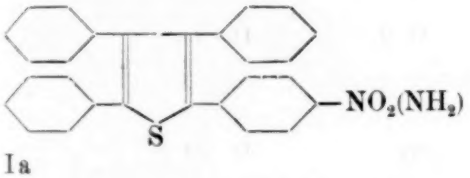
Die Stellung der Nitrogruppen

Da von vornherein feststand, daß die Nitrogruppe in einen der Phenylkerne eingetreten war, handelte es sich um die Beantwortung der beiden Fragen:

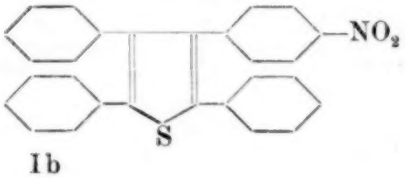
1. Welche Stellung im Phenylkern nimmt die Nitrogruppe ein?

2. In welchen Phenylkern, α- oder β-ständigen, ist sie eingetreten?

Relativ einfach ließ sich die erste Frage beantworten. Oxydationsversuche mit Mononitrothionessal sowie seinem Sulfon — die Sulfide ließen sich mit Perhydrol leicht in die Sulfone überführen, wie schon O. Hinsberg[1]) beim Thionessal gezeigt hat — hinterließen die Nitrogruppe stets als p-Nitrobenzoesäure, so daß die p-Stellung der Nitrogruppe gesichert ist.

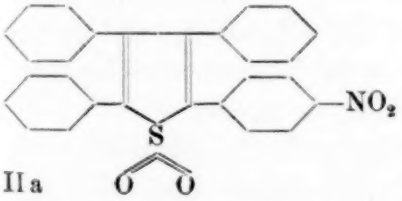


Ia

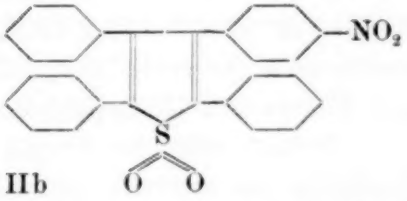


Ib

Die zweite Frage, ob die Nitrogruppe in einen der α- oder β-ständigen Phenylkerne eintritt, ob also Formel Ia



IIa



IIb

oder Ib anzunehmen ist, wäre entscheidend nur zu beantworten gewesen durch die Auffindung eines für die Stellung charakteristischen Zwischenproduktes der Oxydationsversuche. Obgleich

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1611 (1915).

erfolgversprechende Ansätze keineswegs fehlen, gelang es leider bisher nur in einem Falle, ein solches aufzufinden.

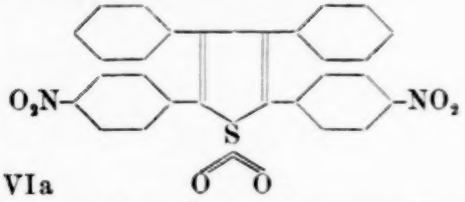
Einen gewissen Fingerzeig dürften die Halochromieerscheinungen dieser Nitrokörper bieten. Es wurde nämlich beobachtet, daß Nitrothionessal-S-dioxyde in Pyridinlösung mit Natriummethylat lebhafte Farberscheinungen zeigten, die nur bei gleichzeitigem Vorhandensein von Sulfon- und Nitrogruppen auftraten. Weder Thionessal und Thionessaldioxyd, noch Mono- oder Dinitrothionessale geben mit Alkali eine nennenswerte Färbung, liegen aber Nitro-Sulfone vor, dann ist die Halochromie recht erheblich.

Folgende Salzfarben treten in Pyridin mit Natriummethylat auf:

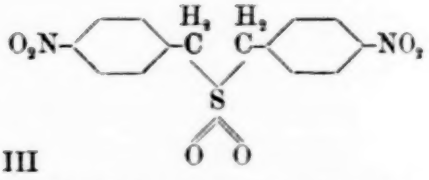
Dinitrothionessal-S-dioxyd Schmp. 294°, veilstichig rot,
Dinitrothionessal-S-dioxyd Schmp. 194°, veilstichig rot,
Mononitrothionessal-S-dioxyd Schmp. 250°, veilstichig rot.

Die Farben sind nur schwer zu unterscheiden.

Die Halochromie des erstgenannten Stoffes ist nun sehr ähnlich der des pp'-Dinitrodibenzylsulfons (III), das zu Vergleichszwecken aus pp'-Dinitrodibenzylsulfid durch Oxydation bereitet wurde.



VIa



III

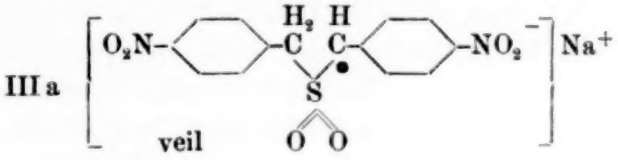
Während das Dinitrodibenzylsulfid keine charakteristische Farbe mit Alkali zeigt, gibt das Sulfon eine tiefviolette Farbe, die im Ton nur etwas violetter ist als die des Dinitrothionessal-S-dioxyds vom Schmp. 294°. Beide Halochromien sind gegen wenig Wasser recht beständig, mit mehr Wasser verschwindet die Farbe des Dinitrothionessals-S-dioxyds zuerst.

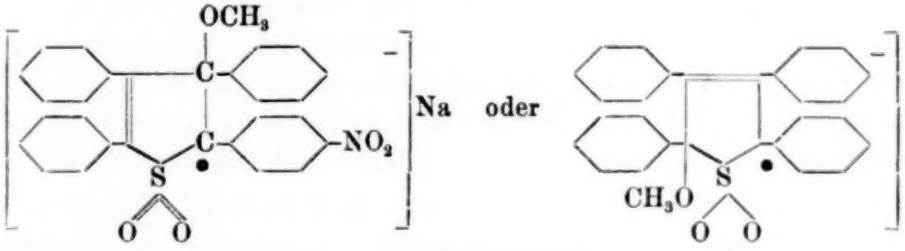
Ordnet man die beiden Nitrogruppen im Dinitrothionessal-S-dioxyd so an, wie in Formel VIa, so hätte man eine der Formel III des Dinitrodibenzylsulfons wesensgleiche Stellung aller wichtigen Gruppen, und man könnte die Formel VIa als wahrscheinlich für diesen Dinitrokörper ansehen.

Die Darstellung und Untersuchung des Mononitrothionessal-S-dioxyds vom Schmp. 250° hat nun aber gezeigt, daß auch

dieses mit Alkali in Pyridinlösung eine veilstichig rote Lösung gibt, die von der des Dinitrothionessal-S-dioxyds (Schmp. 294°) in der Farbe kaum zu unterscheiden ist. Zur Erzeugung der roten Farbe genügt daher eine Nitrogruppe zusammen mit der SO_2-Gruppe.

Um diese Halochromieerscheinungen für die Stellung der Nitrogruppen ausnutzen zu können, mußte die Frage nach dem Zustandekommen der Farbe erörtert werden. Daß die Farbe einer Salzbildung folgt, dürfte kaum zweifelhaft sein. Ebenso, daß bei den beiden Stoffen die Salzbildung verschiedener Art sein kann. Genaue Untersuchungen liegen auf diesem Gebiet nicht vor, sie sind auch schwierig, da solche Alkalisalze zu unbeständig sind und unerläßliche Reinigungs- oder Krystallisationsversuche meist nicht ertragen.[1]) Es ist daher nur als wahrscheinliche Annahme zu bewerten, daß das Natriumsalz des Körpers III durch Ersatz entsteht, (Formel IIIa) während





IVa veilstichig rot IVb

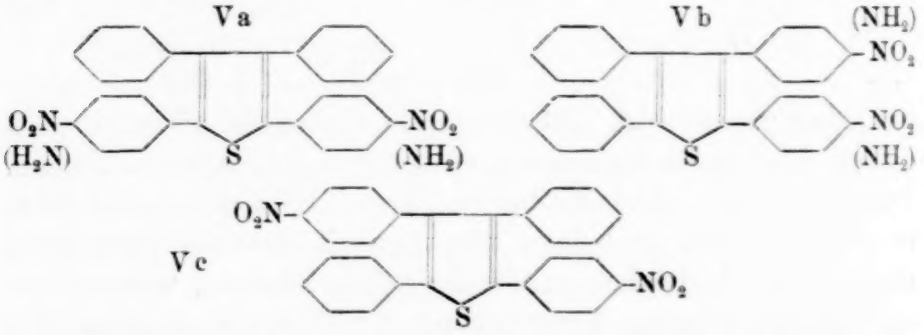
das Natriumsalz des Nitrothionessal-S-dioxyds (Formeln IVa oder b) nur durch Anlagerung entstanden gedacht werden kann. Vergleicht man jedoch die beiden Formeln IVa oder b und IIIa, so erkennt man in beiden sehr ähnlich gebaute Carbeniate, die sehr wohl gleiche Grundfarbe haben könnten, während die geringe hypsochrome Verschiebung von IVa oder b nach IIIa auf dem Ringschluß beruhen könnte. Selbstredend ist die Farberscheinung kein Beweis für die p-Stellung im α-ständigen Phenylkern, da vermutlich o- oder m-ständige NO_2-Gruppen, wie bei den Nitrophenolen und ähnlichen Nitrokörpern, farbige

[1]) Ein Natriumsalz wurde analysiert.

Alkalisalze geben werden. Die nähere Untersuchung dieser Stoffe steht noch aus. Da aber im vorliegenden Mononitrothionessal die p-Stellung der Nitrogruppe durch den oxydativen Abbau zu p-Nitrobenzoesäure gesichert erscheint, ist die Frage ohne Belang. Dem Mononitrothionessal-S-dioxyd kommt also mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit die Formel IIa, dem Thiophen selbst die Formel I zu.

Die Stellung der Nitrogruppen in den Dinitroderivaten

Die beiden Dinitrotetraphenylthiophene vom Schmp. 216° und Schmp. 168° wurden zunächst durch direkte Nitrierung des Thionessals erhalten. Später, als das Mononitroderivat vorlag, wurde dieses weiter nitriert mit dem Ergebnis, daß hierbei dieselben beiden Dinitrokörper vom Schmp. 216° und 168° erhalten wurden, in ungefähr demselben Mengenverhältnis wie bei der direkten Nitrierung des Thionessals. Hieraus folgt, daß eine Nitrogruppe der Dinitrokörper dieselbe Stellung einnimmt wie im Mononitroprodukt, also die p-Stellung eines α-ständigen Benzolkerns. Bei allen Oxydationsversuchen der Dinitrokörper wurde nun ausschließlich p-Nitrobenzoesäure beobachtet, so daß es unmöglich ist, daß beide Nitrogruppen in demselben Kern sitzen, wahrscheinlich ist es vielmehr, daß die zweite Nitrogruppe die p-Stellung eines der drei anderen Phenylkerne einnimmt. Folgende drei Formeln stehen für die beiden Dinitroprodukte vom Schmp. 216° und 168° zur Auswahl:



Für diese geben vielleicht die Schmelzpunkte der Nitrokörper eine Handhabe. Es zeigt sich nämlich, daß Tetraphenylthiophenderivate ebenso wie andere hochphenylierte Körper größere Schmelzpunktsunterschiede aufweisen, je nachdem ob symmetrischer oder asymmetrischer Bau vorliegt.

Während sonst im allgemeinen der Eintritt einer Nitrogruppe in die p-Stellung mit einer Schmelzpunktserhöhung einhergeht, schmilzt Mononitrothionessal bei 179°, also 5° niedriger als Thionessal selbst vom Schmp. 184°. Ebenso ist das Verhältnis der Schmelzpunkte bei den Sulfonen. Thionessal-S-dioxyd schmilzt bei 276°, während Mononitrothionessal-S-dioxyd bei 250° schmilzt. Die durch eine Nitrogruppe herbeigeführte Asymmetrie bewirkt also ein Herabgehen des Schmelzpunktes.

Bei den beiden Dinitroderivaten (Schmp. 216° und 168°) geht gegenüber dem Schmelzpunkt der Mononitroverbindung (179°) der Schmelzpunkt in einem Fall hinauf (216°), im anderen Fall hinunter (168°). Ebenso liegen die Schmelzpunkte der Nitrosulfone: Mononitrothionessal-S-dioxyd schmilzt bei 250°, Dinitrothionessal-S-dioxyde bei 294° und 194°. Da in dem einen Fall die Symmetrie, in dem anderen die Asymmetrie zunehmen würde, würde man also dem Dinitrothionessal vom Schmp. 216° die symmetrische Formel Va zusprechen, während für das Dinitrothionessal vom Schmp. 168° die beiden unsymmetrischen Formeln Vb und Vc zur Wahl stünden. Da es nun gelang, bei einem oxydativen Abbau von Dinitrotetraphenylthiophen (Schmp. 168°) mit Chromsäure, wenn auch nur in sehr geringer Menge, Benzil zu erhalten, käme für dieses Dinitroprodukt nur die Formel Vb in Frage, da aus Vc nur ein Nitrobenzil zu erwarten gewesen wäre.

Es ist klar, daß die hier versuchte Ableitung der Konstitution der Nitrothionessale nicht als endgültig anzusehen ist. Sie muß vielmehr durch weitere Versuche gestützt werden und dient vorläufig als Arbeitshypothese. Deshalb sollen von ihr ausgehend noch keine Schlüsse für die Stellung der Nitrogruppen im Tetranitrothionessal — das durch Nitrieren des Dinitroproduktes vom Schmp. 216° erhalten wurde — gezogen werden. Denn, obwohl die Annahme nahe liegt, daß im Tetranitroprodukt (Schmp. 302°) alle vier Nitrogruppen in p-Stellungen der Benzolkerne stehen, zeigt die Möglichkeit der Darstellung eines Hexanitrothionessals, daß außer den vier p-Stellungen auch noch andere für die Substitution in Frage kommen, über die bisher allerdings noch nichts ausgesagt werden kann, da die nähere Untersuchung, die beabsichtigt ist, noch aussteht.

Aminoderivate des Tetraphenylthiophens

Die Nitrokörper ließen sich mit Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessig leicht in die entsprechenden Aminoderivate überführen. In Lösung sind diese an sich farblosen Amine zwar oxydationsempfindlich, aber im festen Zustand sind sie durchaus beständig.

Das α,4-Aminothionessal (Formel Ia) bildet farblose Nädelchen und schmilzt bei 205°. Das Hydrochlorid dieser Verbindung ist in Eisessig gut diazotierbar, und aus der orangeroten Lösung kann man mit Überchlorsäure ein haltbares, goldbraunes Diazoniumsalz erhalten. Die Lösungsfarbe des Amins sowie seiner Derivate (Azomethin, Acetylderivat) in konz. Schwefelsäure ist orangegelb. Die alkoholische Lösung dieser Stoffe fluoresziert schwach blau.

Das Reduktionsprodukt von α,α'-4,4'-Dinitrothionessal (Formel Va) krystallisiert ebenfalls in farblosen Nadeln, die bei 273° schmelzen. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit orange-, roter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser nach blau umschlägt und läßt sich sowohl in Schwefelsäure als auch in Eisessig mit Natriumnitrit diazotieren. Die Diazoniumsalzlösung ist orangefarbig.[1]) Sie gibt mit Pikrinsäure wohl eine gelbe Fällung, die sich aber beim Filtrieren zersetzt. Mit β-Naphthol erhält man in alkalischer Lösung ein rotes Kupplungsprodukt, das sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe löst. Bei allen Versuchen, Benzoylierung, Acetylierung usw. reagierten immer beide Aminogruppen, und es gelang nicht, mit milderen Reduktionsmitteln nur eine Nitrogruppe zu reduzieren.

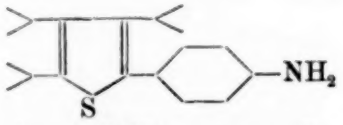
Vom α,β-4,4'-Dinitrotetraphenylthiophen wurde ebenfalls ein Diaminoderivat hergestellt vom Schmp. 220°. Da das Ausgangsprodukt nur in geringer Menge als Nebenprodukt bei der Nitrierung von Thionessal auftritt, wurden von den vorhandenen Mengen des Amins keine Derivate hergestellt. Das Produkt löst sich ebenfalls in konz. Schwefelsäure mit oranger Farbe und ist in organischen Lösungsmitteln weniger oxydationsempfindlich als das andere Diamin.

---

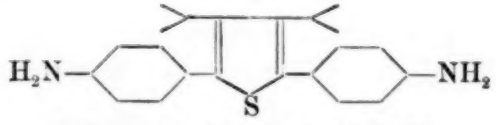
[1]) Man bemerke den bathochromen Effekt der Diazotierung. Diese Salze sind den farbigen Diazoniumsalzen anzureihen. Vgl. W. Dilthey und Mitarb., J. prakt. Chem. [2] **135**, 36 (1932), (Heteropolare, XVIII).

Die Halochromie der Aminothionessale

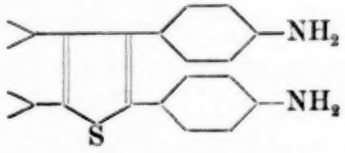
Vor kurzem[1]) wurde gezeigt, daß dem Tetraphenylthiophen eine blaßgelbe Halochromie in konz. Schwefelsäure zukommt. Gestützt wurde diese Beobachtung — Thionessal ist in konz. Schwefelsäure nur sehr schwer löslich — durch die Halochromie des α,4-Methoxythionessals, die orangefarbig ist. Besonders geeignet für die Beurteilung der Halochromie des Tetraphenylthiophens ist die Prüfung seiner Aminoderivate in bezug auf ihre Salzfarbe. Während die Nitrokörper, aus denen sie dargestellt werden, mit konz. Schwefelsäure nichts Bemerkenswertes zeigen, geben alle Aminoderivate, wie die folgende Übersicht



in konz. H_2SO_4: orangegelb, wird langsam blaßgelb



orangerot, wird rasch blaßgelb



orangegelb, wird sehr schnell blaßgelb

zeigt, zunächst eine deutliche Salzfarbe: gelb-orange, bei der man die üblich bathochrome Wirkung des NH_2-Auxochroms deutlich erkennt. Infolge Ausschaltung des Auxochroms durch Salzbildung an der Aminogruppe geht die Halochromie jedoch mehr oder weniger schnell nach Blaßgelb zurück. Nach 24 Stunden ist die Lösung bei allen Aminen violett geworden, wohl infolge von Oxydation. Auch hiernach ergibt sich also für den Grundkörper Tetraphenylthiophen eine, wenn auch nur schwach ausgeprägte, blaßgelbe Halochromie in konz. Schwefelsäure.

Zusammenfassung

1. Durch Nitrieren von Tetraphenylthiophen konnten erstmalig ein Mononitroderivat und zwei Dinitroderivate hergestellt werden. Im Mononitrokörper befindet sich die Nitrogruppe wahrscheinlich p-ständig im α-Phenylkern, bei den beiden Dinitrokörpern nimmt eine Nitrogruppe die gleiche Stellung ein, die

[1]) Hocharylierte, VII: J. prakt. Chem. [2] **151**, 185 (1938).

zweite steht bei dem hochschmelzenden Produkt wahrscheinlich p-ständig im α'-Kern, beim tiefschmelzenden im β-Kern. Es wurden ferner Tetranitro- und Hexanitrotetraphenylthiophen dargestellt.

2. Die Sulfone der genannten Nitroverbindungen geben intensiv farbige Alkalisalze in organischen Lösungsmitteln.

3. Die Nitrokörper wurden zu den entsprechenden Aminen reduziert und von diesen weitere Derivate hergestellt. Die Amine zeigen ausgesprochene Halochromie in konz. Schwefelsäure.

Nitrierungsprodukte von Tetraphenylthiophen

Das zu diesen Versuchen benötigte Tetraphenylthiophen wurde durch Schmelzen von Tetracyclon mit Schwefel unter Kohlendioxyd bei einer Temperatur von 270—340° erhalten. Aus 100 g Tetracyclon gewinnt man bis zu 74 g Thionessal[1].

2-(4-Nitrophenyl)-3,4,5-tetraphenylthiophen (Formel Ia)

4 g Tetraphenylthiophen werden mit 1,5 g Kaliumnitrat fein zerrieben, in 80 ccm Eisessig aufgeschlemmt und auf ein siedendes Wasserbad gebracht. Unter Umschütteln gibt man tropfenweise etwas mehr als die berechnete Menge konz. Schwefelsäure hinzu. (Bei jenem Ansatz etwa 8—10 Tropfen.) Die Substanz geht unter Gelbfärbung in Lösung. Nach 1 Stunde ist die Nitrierung beendet und beim Erkalten des Lösungsmittels scheiden sich gelbe Krystalle ab. Nach 2—3-maligem Umkrystallisieren bleibt der Schmelzpunkt bei 179—180°. Eventuell unverändertes Thionessal ist durch Umkrystallisieren nicht gut zu entfernen; es empfiehlt sich in solchem Fall die Nitrierung zu wiederholen. Die Ausbeute beträgt etwa 60% d. Th. Mononitrothionessal ist löslich in Pyridin, Benzol, Aceton, Eisessig und Essigsäureanhydrid. Schwerer in Alkohol und unlöslich in Äther.

24,75 mg Subst.: 70,40 mg CO_2, 10,01 mg H_2O. — 5,364 mg Subst.: 0,152 ccm N (18°, 760 mm)[2].

$C_{28}H_{19}O_2NS$	Ber.	C 77,59	H 4,38	N 3,24
	Gef.	„ 77,6	„ 4,52	„ 3,32

[1] W. Dilthey, W. Schommer, W. Höschen u. H. Dierichs, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1159 (1935).

[2] Analyse: cand. chem. Christeleit.

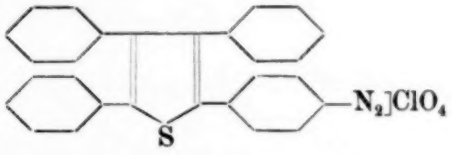
2-(4-Aminophenyl)-3,4,5-triphenylthiophen (entsprechend Formel Ia)

11 g Zinnchlorür werden in 50 ccm Eisessig gegeben und bis zur vollständigen Lösung des Salzes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. In diese Lösung wird dann unter Turbinieren in der Siedehitze eine Aufschlemmung von 4,2 g fein zerriebenem Mononitroprodukt in 40 ccm Eisessig in mehreren Portionen zugegeben. Die reduzierte Lösung ist fast farblos. Beim Erkalten fällt das Zinnsalz des Amins vollständig aus. Es wird filtriert, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad bis zur alkalischen Reaktion mit Alkali übergossen und unter Aufleiten von Kohlendioxyd zur Trockne eingedampft. Die pulverisierte Substanz wird mit Benzol ausgezogen und das Amin durch Verdampfen des Lösungsmittels oder durch Fällen als Hydrochlorid gewonnen. Monoaminothionessal bildet farblose Nadeln vom Schmp. 204—205°. Es ist leicht löslich in Benzol, Pyridin, Eisessig und Aceton. Die alkoholische Lösung fluoresciert blau. In konz. Schwefelsäure orangegelbe Salzfarbe, die langsam blasser wird und nach 24 Stunden violett ist.

19,83, 31,29 mg Subst.: 0,625 (23°, 756,5 mm[1]), 0,9 (20°, 760 mm)[2]) ccm N.

$C_{28}H_{21}NS$ Ber. N 3,47 Gef. N 3,61, 3,35

α,4-Tetraphenylthiophendiazoniumperchlorat,



Monoaminotetraphenylthiophen oder das salzsaure Salz löst sich leicht unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Salzsäure in verd. Eisessig. Versetzt man eine solche Lösung mit einer wäßrigen Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit, so erhält man eine orangefarbige Diazoniumsalzlösung. In alkalischer Lösung fallen rote Kupplungsprodukte mit β-Naphthol, Naphthol A.S. usw. aus. Gibt man zu der Diazoniumsalzlösung einige Tropfen Überchlorsäure, so krystallisieren

[1]) Analyse: Frl. cand. chem. Uren.
[2]) Analyse: cand. chem. Breitbach.

nach einigen Stunden schöne, goldgelbe Blättchen aus. Diese werden nach dem Filtrieren mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Diazoniumperchlorat brennt auf dem Spatel ruhig ab.

2,304 mg Subst.: 0,11 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{28}H_{19}N_2SClO_4$ Ber. N 5,45 Gef. N 5,53

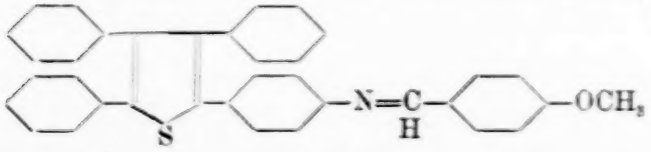
α,4-Acetylaminotetraphenylthiophen,

Monoaminothionessal wird in der Kälte in reinem Pyridin gelöst (Lösungsfarbe ist gelblich mit schwach blauer Fluorescenz) und mit der berechneten Menge Acetylchlorid versetzt. Nach mehrmaligem Umschütteln und $^1/_2$-stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird mit verd. Schwefelsäure versetzt. Das ausgefallene Acetylprodukt wird filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Toluol umkrystallisiert. Das Produkt bildet farblose Krystalle vom Schmp. 258° (gelbliche Schmelze). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv orangefarbig.

6,426 mg Subst.: 0,193 ccm N (24°, 756 mm).

$C_{30}H_{23}ONS$ Ber. N 3,14 Gef. N 3,42

α,4-Anisalaminotetraphenylthiophen,



In die heiße, blau fluorescierende, alkoholische Lösung des Aminotetraphenylthiophens wird etwas mehr als die berechnete Menge Anisaldehyd gegeben. Die gelbe Lösung wird noch $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt, dann eingeengt und erkalten gelassen. Das Azomethin krystallisiert in schwach gelben Nadeln aus. Nach sorgfältigem Reinigen mit verd. Alkohol und Äther blieb der Schmelzpunkt bei 201°. Die Halochromie in konz. Schwefelsäure ist rot-gelbbraun (unbeständig).

7,906 mg Subst.: 0,193 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{36}H_{27}ONS$ Ber. N 2,68 Gef. N 2,83

1-Dioxo-2-(4-nitrophenyl)-3,4,5-triphenylthiophen (Formel IIa)

2 g Mononitrothionessal werden fein zerrieben in 40 ccm Sulfoessigsäure suspendiert und auf heißem Wasserbad mit einer Mischung von 10 ccm Eisessig, 5 ccm Anhydrid und 10 ccm Perhydrol versetzt. Die Lösung wird turbiniert und ist nach erfolgter Oxydation orangegelb. Es wird mit Wasser gefällt, filtriert und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält dicke, goldgelbe Nadeln, die zur Schmelzpunktbestimmung pulverisiert und nochmals getrocknet werden müssen. Schmp. 250°.

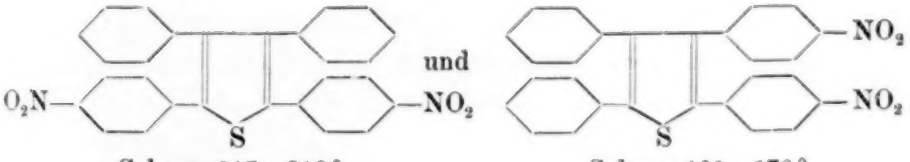
In Pyridin zeigt die Substanz mit Natriummethylat eine intensiv veilrote Halochromie. Die Oxydation läßt sich auch in Eisessig mit Perhydrol auf dem Wasserbad durchführen, dauert aber bedeutend länger und verläuft unvollständig.

27,52 mg Subst.: 72,99 mg CO_2, 10,18 mg H_2O.

$C_{28}H_{19}O_4NS$ Ber. C 72,24 H 4,1 Gef. C 72,33 H 4,14

Der Ozonabbau dieses Sulfons ergab nur Benzoesäure und p-Nitrobenzoesäure.

α,α'-4,4'-Dinitro- und α,β-4,4'-Dinitrotetraphenylthiophen



Schmp. 217—218° Schmp. 169—170°

In eine Suspension von 5 g Tetraphenylthiophen in 100 ccm Eisessig wird unter Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad aus einem Tropftrichter innerhalb 1 Stunde eine Mischung von 10 g konz. Salpetersäure und 10 ccm Eisessig eingetropft. Die Substanz geht vollständig in Lösung. Aus der intensiv gelben Lösung scheiden sich nach weiterem Erwärmen auf dem Wasserbad lange Nadeln ab, die nach dem Erkalten filtriert und mit Eisessig gewaschen werden. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig ist der Schmp. 217—218°.

Die Substanz ist löslich in Benzol, Toluol, Pyridin, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Aceton und Dioxan. Wenig in Alkohol und unlöslich in Äther.

Die Ausbeute beträgt 60—65% d. Th. und variiert mit der Reinheit des Ausgangsmaterials.

28,05 mg Subst.: 72,11 mg CO_2, 9,61 mg H_2O.[1]) — 6,561 mg Subst.: 0,338 ccm N (23°, 758,5 mm).

$C_{28}H_{18}O_4N_2S$	Ber. C 70,29	H 3,77	N 5,85
	Gef. „ 70,13	„ 3,83	„ 5,93

Aus der Mutterlauge wird nach dem Einengen und Versetzen mit Wasser noch eine Krystallfraktion erhalten, die zwischen 158—167° schmilzt. Nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 169° bis 170°. Es sind derbe, gelbe Krystalle, die unter dem Mikroskop undurchsichtig erscheinen. Die Analyse beweist, daß es sich hier auch um ein Dinitroprodukt handelt.

Der Körper ist etwas leichter löslich als der höher schmelzende. In der Kälte löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Dioxan. Gut löslich in Benzol, Pyridin und Aceton, wenig in Alkohol und unlöslich in Äther.

Die Ausbeuten an niedrig schmelzendem Rohprodukt betragen 13—16% d. Th.

4,295 mg Subst.: 11,03 mg CO_2, 1,473 mg H_2O.[2]) — 8,937 mg Subst.: 0,476 ccm N (23°, 759 mm).[3])

$C_{28}H_{18}O_4N_2S$	Ber. C 70,29	H 3,77	N 5,85
	Gef. „ 70,04	„ 3,84	„ 6,12

Oxydative Abbauversuche beider Dinitrothionessale ergaben nur p-Nitrobenzoesäure.

α, α'-4,4'-Diaminotetraphenylthiophen (Formel Va)

15 g Zinnchlorür werden in 50 ccm Eisessig suspendiert und durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas gelöst. In die heiße Lösung gibt man unter Turbinieren in kleinen Anteilen eine Lösung von 4,5 g Dinitroprodukt in 80 ccm Eisessig. Das sich bildende Zinndoppelsalz fällt zum Teil als farbloses Salz aus, die Lösung bleibt aber gelbstichig. Nach dem Erkalten

[1]) Analyse: cand. chem. Heinen.
[2]) Analyse: Dr. C. Tiedcke.
[3]) Analyse: cand. chem. Christeleit.

wird mit wenig Wasser ausgefällt, filtriert, mit Alkali übergossen und auf dem Wasserbad unter Aufleiten von Kohlendioxyd zur Trockne eingedampft. Die erhaltene bisweilen graue Masse wird pulverisiert und mit Toluol ausgezogen. Das Diamin bildet farblose Nadeln vom Schmp. 273°.

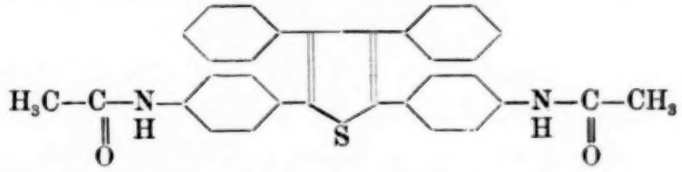
Verarbeitet man die reduzierte Lösung nicht schnell hintereinander, so erhält man gelb-bräunliche Krystalle von tieferem Schmelzpunkt.

Da das Amin in Lösungsmitteln oxydationsempfindlich ist, läßt es sich durch Umkrystallisieren nicht reinigen. Die Ausbeute beträgt 50—55% d. Th. Der Körper ist gut löslich in Pyridin, Eisessig und Aceton. Schwerer in Alkohol. In konz. Schwefelsäure löst er sich anfangs mit orangeroter Farbe, die aber rasch in Blaßgelb, nach 24 Stunden in Violett übergeht.

3,588 mg Subst.: 10,642 mg CO_2, 1,652 mg H_2O.[1]) — 80,54 mg Subst.: 6,33 ccm N (23°, 761,5 mm).[2])

$C_{28}H_{22}N_2S$	Ber. C 80,4	H 5,2	N 6,7
	Gef. „ 80,89	„ 5,15	„ 6,5

α, α'-4, 4'-Diacetyldiaminoteraphenylthiophen,



Diaminotetraphenylthiophen wird in Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zugabe von wasserfreiem Natriumacetat zum Sieden erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Wasser erhält man bräunliche Krystalle, die erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid fast farblos werden. Die Nadeln haben einen Schmelzpunkt von 324—325°.

Man acetyliert besser in Pyridin mit Acetylchlorid, da beim Erhitzen in Essigsäureanhydrid teilweise Oxydation des Amins eintritt.

3,415 mg Subst.: 9,515 mg CO_2, 1,575 mg H_2O.[1])

$C_{32}H_{26}O_2N_2S$	Ber. C 76,49	H 5,16	Gef. C 76,05	H 5,18

[1]) Analyse: Dr. C. Tiedcke.
[2]) Analyse: cand. chem. Glaser.

α,α'-4,4'-Dibenzoyldiaminotetraphenylthiophen,

Eine Lösung von 0,4 g Diamin in 20 ccm Pyridin wird tropfenweise mit der berechneten Menge (0,3 g) Benzoylchlorid versetzt. Unter häufigem Umschütteln läßt man $^1/_2$ Stunde stehen, zersetzt mit verd. Schwefelsäure und filtriert den erhaltenen Niederschlag ab. Nach dem Trocknen wird mehrmals aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Das dibenzoylierte Diamin krystallisiert in langen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln vom Schmp. 320°.

4,901 mg Subst.: 14,46 mg CO_2, 212 mg H_2O.[1]) — 7,595 mg Subst.: 0,289 ccm N (17°, 745 mm).[2])

$C_{42}H_{30}O_2N_2S$	Ber. C 80,51	H 4,8	N 4,47
	Gef. „ 80,47	„ 4,84	„ 4,39

α,α'-4,4'-Dianisaldiaminotetraphenylthiophen,

0,2 g Diamin werden in 250 ccm Alkohol gelöst, von eventuell nicht gelösten Bestandteilen filtriert, und mit einem geringen Überschuß von Anisaldehyd versetzt. Zur besseren Kondensation fügt man einige Tropfen Pyridin hinzu. Die Farbe der Lösung wird gelb. Man läßt $^1/_2$ Stunde sieden und erhält beim Erkalten des Lösungsmittels gelbe Nadeln, die filtriert und sorgfältig mit verd. Alkohol und Äther gewaschen werden. Schmp. 243°. Ausbeute 0,18 g. Die Substanz ist löslich in Benzol, Toluol und Alkohol. Die Salzfarbe in konz. Schwefelsäure ist anfangs rotbraun, später aufhellend.

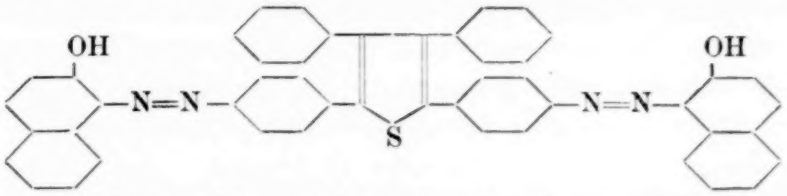
54,24 mg Subst.: 2,205 ccm N (18°, 745 mm)[3]).

$C_{44}H_{34}O_2N_2S$ Ber. N 4,3 Gef. N 4,6

---

[1]) Analyse: Dr. Schöller.
[2]) Analyse: cand. chem. Christeleit.
[3]) Analyse: cand. chem. Braun.

Kupplungsprodukt von β-Naphthol mit α,α'-4,4'-Tetraphenylthiophen-diazoniumchlorid



0,4 g Diaminothionessal werden in 40 ccm Eisessig gelöst, mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt und eine Lösung von 0,14 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser bei Zimmertemperatur hinzugefügt. Man erhält eine orangefarbige Diazoniumsalzlösung, aus der man mit Pikrinsäure zwar ein Diazoniumpikrat fällen kann, das aber beim Filtrieren an der Luft zersetzt wird.

Trägt man die Diazoniumsalzlösung in eine alkalische Lösung von β-Naphthol ein, so erhält man eine dunkelrote Farbsalzlösung. Nach dem Ansäuern fällt der freie Farbstoff aus. Er wird aus Benzol unter Zusatz von Alkohol in schönen, metallisch glänzenden, dunkelroten Nadeln erhalten, die einen Schmelzpunkt von 267° haben. Der Farbstoff ist wenig löslich in Alkohol und Aceton, gut in Benzol und Toluol. Mit konz. Schwefelsäure wird er dunkelblau.

4,691 mg Subst.: 13,56 mg CO_2, 1,77 mg H_2O [1]). — 3,204 mg Subst.: 0,214 ccm N (18,5°, 759 mm) [2]).

$C_{48}H_{32}O_2N_4S$	Ber. C 79,1	H 4,3	N 7,7
	Gef. „ 78,84	„ 4,22	„ 7,81

α,α'-4,4'-Dinitrotetraphenylthiophen-S-dioxyd
1-Dioxo-2,5-di-(4-Nitrophenyl)-3,4-diphenylthiophen (Formel VIa)

Dieser Versuch sollte eigentlich zu einem Abbauprodukt des Dinitrothionessals führen. Es zeigte sich aber, daß die Oxydation in Sulfoessigsäure mit Wasserstoffsuperoxyd ebenso wie in Eisessig mit dem genannten Oxydationsmittel bei dem Sulfon stehen bleibt.

2 g Dinitroprodukt (Schmp. 218°) werden in 13 ccm Sulfoessigsäure (dargestellt durch vorsichtiges Zusammengeben von

[1]) Dr. Schöller, Berlin. [2]) cand. chem. Christeleit.

330 ccm Anhydrid mit 100 ccm konz. Schwefelsäure und dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad bei 80°. Die Lösung ist dunkelrot aufgeschlemmt und langsam mit einer Mischung von 10 ccm Essigsäureanhydrid, 5 ccm Eisessig und 15 ccm Perhydrol versetzt. Die Temperatur steigt dabei auf etwa 80°. Unter Turbinieren auf einem heißen Wasserbad erfolgt oberhalb dieser Temperatur lebhafte Oxydation. Die Temperatur steigt bis 115°. Ist sie auf 95° zurückgegangen, so kann man unter dem Mikroskop an der Krystallform feststellen, ob die Substanz vollständig oxydiert worden ist. (Zuerst Nadeln, nachher dünne Blättchen.) Wenn dies der Fall ist, so wird nach dem Erkalten filtriert, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Ausbeute fast quantitativ. Schmelzpunkt des reinen Produktes 294°. Die Substanz löst sich gut in Pyridin, Benzol, Toluol, Aceton und Dioxan. Weniger gut in Alkohol und Ligroin und ist unlöslich in Äther. Mit Natriummethylat in Pyridin tritt intensive Rotviolettfärbung auf, die gegen wenig Wasser recht beständig ist. Mit viel Wasser verschwindet die Rotfärbung völlig und es flockt das gelbe Sulfon wieder aus. Weder in der Kälte noch beim Kochen in wäßrig-alkoholischer Natronlauge gibt das Sulfon eine rote Färbung.

4,900 mg Subst.: 11,870 mg CO_2, 1,600 mg H_2O [1]). — 4,082 mg Subst.: 2,00 ccm N (16°, 757,5 mm) [2]). — 149,32 mg Subst.: 69,5 mg $BaSO_4$ [3]).

$C_{28}H_{18}O_6N_2S$	Ber. C 65,88	H 3,53	N 5,49	S 6,27
	Gef. „ 66,07	„ 3,65	„ 5,76	„ 6,39

Die Oxydation dieses Dinitrosulfons mit H_2O_2, Ozon, Chromsäure ergab stets nur p-Nitrobenzoesäure.

Titration des Alkalisalzes von α,α'-4,4'-Dinitrotetraphenylthiophen-S-dioxyd

1 g Dinitrotetraphenylthiophen-S-dioxyd wird in der Kälte in Pyridin gelöst und mit 5 ccm einer 5%-igen Natriummethylatlösung versetzt. Aus der violetten Lösung wird mit Äther ein amorpher, violetter Körper zur Abscheidung gebracht. Es wird filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen, mit Äther behandelt und i. V. getrocknet.

---

[1]) Analyse: Dr. Schöller.
[2]) Analyse: cand. chem. Christeleit.
[3]) Analyse: cand. chem. Braun.

Eine abgewogene Menge dieser Substanz wird auf heißem Wasserbad mit Wasser zersetzt, vom ausgeschiedenen Dinitrosulfon abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure titriert (Faktor 1,2789, Indicator methylrot).

0,1105, 0,0776 g Subst.: 1,6, 1,2 ccm HCl.

$C_{28}H_{18}O_6N_2S.NaOCH_3$ Ber. Na 4,08 Gef. Na 4,3, 4,55

Nach diesen Werten lagert das Sulfon des Dinitrotetraphenylthiophens 1 Mol Natriummethylat an.

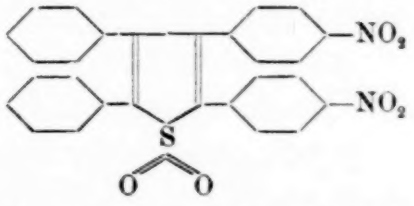
α,β-4,4'-Diaminotetraphenylthiophen (Formel Vb)

3 g α,β-4,4'-Dinitrothionessal (Schmp. 168°) werden in 50 ccm Eisessig gelöst und langsam in eine Lösung von 12 g Zinnchlorür in 50 ccm Eisessig (durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas gelöst) eingetragen. Die Farbe der reduzierten Lösung bleibt gelbstichig. Nach beendeter Reduktion läßt man erkalten, macht stark alkalisch und filtriert das zurückbleibende Amin ab. Nach dem Trocknen wird aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 220°. Dieses Diamin ist nicht so stark oxydationsempfindlich wie das vom Schmp. 273°. Mit konz. Schwefelsäure schwache gelborange Halochromie, die sehr schnell blaßgelb und nach 24 Stunden violett wird.

25,20 mg Subst.: 1,47 ccm N (18°, 764 mm)[1].

$C_{28}H_{22}N_2S$ Ber. N 6,7 Gef. N 6,9

1-Dioxo-2,3-di-(4-nitrophenyl)-4,5-diphenylthiophen



2 g α,β-4,4'-Dinitrotetraphenylthiophen (Schmp. 168°) werden in 40 ccm Eisessig mit 5 ccm Perhydrol auf siedendem Wasserbad 3 Stunden lang erwärmt. Die Lösung wird dann mit Wasser verdünnt, das ausgefallene Produkt filtriert und getrocknet. Ausbeute quantitativ. Die aus Eisessig umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 194° und krystallisiert in Rosetten,

[1]) Analyse: cand. chem. Lenz.

die in Pyridin mit Natriummethylat eine veil-rote Halochromie zeigen.

6,43 mg Subst.: 0,308 ccm N (18°, 758 mm).[1])

$C_{28}H_{18}O_6N_2S$ Ber. N 5,49 Gef. N 5,6

Hexanitrotetraphenylthiophen

Im Gegensatz zu den schon im theoretischen Teil angeführten Versuchen von M. Fleischer[2]) wurde Thionessal in kleinen Anteilen in der Kälte unter Umschütteln in rauchende Salpetersäure eingetragen. Die Temperatur stieg nicht über 0°. Nach dem Fällen mit Wasser wurde filtriert und auf Ton getrocknet. Die schwach gelbe Substanz war stark elektrisch. Der farblose Anteil löste sich in Äther, während der gelbe Rückstand mehrmals aus Pyridin mit Wasser umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt blieb schließlich konstant bei 284°. Die Analyse zeigt, daß es sich um ein Hexanitroprodukt handelt.

4,699 mg Subst.: 8,750 mg CO_2, 0,990 mg H_2O (Dr. Schöller, Berlin). — 8,204 mg Subst.: 0,884 ccm N (16°, 752,5 mm) [cand. chem. Christeleit].

$C_{28}H_{14}O_{12}N_6S$	Ber.	C 51,06	H 2,1	N 12,8
	Gef.	„ 50,8	„ 2,36	„ 12,7

Es ist anzunehmen, daß es sich bei dem von Fleischer beschriebenen Tetranitrothionessal auch um ein Hexanitroprodukt handelt.

Nitrierungsprodukte von α,4-Nitrotetraphenylthiophen

α,α'-4,4-Dinitrotetraphenylthiophen und α,β-4,4-Dinitrotetraphenylthiophen (Formel Va u. b)

Nitriert man die Mononitroverbindung nach der Methode, die aus Thionessal Dinitrothionessal vom Schmp. 216° und vom Schmp. 168° liefert, so erhält man die gleichen beiden Dinitrokörper.

1 g Mononitroprodukt wird fein zerrieben, in 20 ccm Eisessig aufgeschlemmt, auf ein siedendes Wasserbad gebracht. Dazu läßt man innerhalb $^1/_2$ Stunde ein Gemisch von 2 ccm konz. Salpetersäure und 4 ccm Eisessig tropfen. Nach dem Erkalten des Lösungsmittels krystallisieren lange, gelbe Nadeln

[1]) Analyse: cand. chem. Christeleit. [2]) Vgl. S. 257.

aus, die nach dem Filtrieren und Umkrystallisieren aus Eisessig bei 216° schmelzen. Mit dem Dinitrokörper, der bei der Nitrierung von Thionessal mit Salpetersäure in Eisessig erhalten wird, erfolgt keine Schmelzpunktsdepression.

Aus der Mutterlauge kann durch Fällen mit Wasser eine geringe Menge eines niedrig schmelzenden Dinitrokörpers erhalten werden. Die Substanz schmilzt bei 168° und zeigt gleichfalls keine Schmelzpunktsdepression mit dem Dinitrothionessal vom Schmp. 168°, das als Nebenprodukt bei der direkten Nitrierung von Thionessal erhalten wird.

Nitrierung von α,α'-4,4'-Dinitrotetraphenylthiophen

Tetranitrotetraphenylthiophen

Nitriert man Dinitrothionessal vom Schmp. 216° mit rauchender Salpetersäure in Eisessig, so erhält man nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Pyridin eine in dünnen, gelben Blättchen krystallisierende Substanz vom Schmp. 302°, deren Stickstoffbestimmung 4 Nitrogruppen im Molekül anzeigt.

3 g Dinitroprodukt wurden in 50 ccm Eisessig aufgeschlemmt und auf dem Wasserbad tropfenweise so lange mit rauchender Salpetersäure versetzt, bis die Substanz vollständig in Lösung gegangen war. Nach dem Fällen mit Wasser wurde filtriert und die gelbe Substanz sehr oft aus Eisessig, später aus Pyridin mit Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem Produkt vom Schmp. 302° war ziemlich gering. (Die Hauptmenge schmolz unter 200° und stellte wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Nitroprodukte dar.)

2,892 mg Subst.: 0,243 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{28}H_{16}O_8N_4S$ Ber. N 9,85 Gef. N 9,78

Nitrierung von Tetraphenylthiophen-sulfon

α,4-Nitrotetraphenylthiophen-sulfon (Formel IIa)

Thionessalsulfon läßt sich nach den bisher angewandten Methoden mit Salpetersäure in Eisessig in verschiedenen Konzentrationen weder auf dem Wasserbad noch in der Siedehitze nitrieren. Erst nach Zugabe von konz. Schwefelsäure konnte ein Nitrierungsprodukt erhalten werden.

3 g Thionessalsulfon wurden in 60 ccm Eisessig aufgeschlemmt und mit einer Mischung von 10 ccm Eisessig, 5 ccm konz.

Salpetersäure und 5 ccm konz. Schwefelsäure tropfenweise in der Siedehitze versetzt. Nach Zugabe der Hälfte dieser angesetzten Mischung war die gesamte Substanzmenge in Lösung gegangen. Beim Erkalten des Lösungsmittels wurden intensiv gelbe Krystalle erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 248° aufwiesen. Der Mischschmelzpunkt mit Mononitrothionessalsulfon vom Schmp. 250° zeigte keine Depression. Die Ausbeute war gering, da ein großer Teil der Substanz verharzte.

Darstellung von p,p'-Dinitrodibenzyl-sulfon[1])

p,p'-Dinitrodibenzylsulfid[2]) kann mit verschiedenen Oxydationsmitteln zum Sulfon oxydiert werden. Es läßt sich mit Kaliumpermanganat und auch mit Wasserstoffsuperoxyd in gleich guter Ausbeute erhalten. Wasserstoffsuperoxyd in Sulfoessigsäure oder in Eisessig ist mehr zu empfehlen, da vom Braunstein schwierig zu reinigen ist.

3 g Dinitrodibenzylsulfid werden in 60 ccm Sulfoessigsäure aufgeschlemmt und auf dem Wasserbad mit einer Mischung von 10 ccm Anhydrid, 5 ccm Eisessig und 15 ccm Perhydrol versetzt. Die Substanz geht vorübergehend in Lösung und fällt in langen, farblosen Nadeln wieder aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig ist der Schmp. 259°. Das Produkt ist löslich in Eisessig, Anhydrid und Pyridin, wenig in Alkohol und Ligroin. Mit Natriummethylat wird eine Pyridinlösung des p,p'-Dinitrodibenzylsulfons violett. Die Farbe ist gegen wenig Wasser beständig. Mit viel Wasser verblaßt die Farbe, und es scheiden sich rötliche Flocken ab. Eine alkoholische Suspension des Sulfons bleibt nach Zusatz wäßriger Natronlauge in der Kälte farblos, erst beim Kochen tritt veil-rote, bald braun werdende Farbe auf.

24,5 mg Subst.: 45,2 mg CO_2, 8,3 mg H_2O. — 6,20 mg Subst.: 0,465 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{14}H_{12}O_6N_2S$	Ber.	C 50,0	H 3,57	N 8,33
	Gef.	„ 50,3	„ 3,77	„ 8,6

[1]) W. R. Waldron u. E. Emmet Reid, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2411 (1923) erwähnen diesen Sulfon ganz kurz.

[2]) J. Strakosch, Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 1056 (1873).

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden

Die mikroanalytische Bestimmung des Quecksilbers in organischen und anorganischen Verbindungen

Ein Beitrag zu ihrer exakten Durchführung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlor, Brom, Jod, Stickstoff und Schwefel

Von **Max Boëtius**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 22. Oktober 1938)

Die Notwendigkeit, den Quecksilbergehalt von Thiophenquecksilber-verbindungen[1]) bei gleichzeitig hohem Gehalt an gleich- oder verschiedenartigen Halogenen mit möglichst großer Genauigkeit zu ermitteln, bildete den Anlaß zu den nachfolgenden Untersuchungen. Schwierigkeiten bei der makroanalytischen Bestimmung unter den vorliegenden Bedingungen, vor allem aber kostbare, in nur geringen Ausbeuten erhältliche Thiophenabkömmlinge zwangen auch hier zur Wahl der eleganteren mikroanalytischen Verfahren.

[1]) Heterocyclische Ringsysteme werden beim Behandeln mit Quecksilberchlorid oder -acetat vielfach erheblich leichter merkuriert als Benzolabkömmlinge. Die so entstehenden Quecksilberverbindungen — die in der Thiophenreihe mit besonderer Leichtigkeit gebildet werden und aus denen die Ausgangssubstanz leicht wieder zurückzuerhalten ist — werden daher oft zu Trennung, Reinigung und Identifizierung heterocyclischer Verbindung herangezogen. Vgl. hierzu auch: O. Dimroth, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 758 (1899); **35**, 2032, 2853 (1902); Volhard, Liebigs Ann. Chem. **267**, 176 (1892); W. Steinkopf, Liebigs Ann. Chem. **403**, 50 (1914); **413**, 310 (1916); **424**, 23 (1921); **428**, 123 (1922); **430**, 41 (1922) und weitere.

Bei den bisher bekannt gemachten Verfahren zur mikroanalytischen Bestimmung des Quecksilbers scheinen von gleichzeitig halogenhaltigen Verbindungen nur chlorhaltige geprüft worden zu sein, brom- und jodhaltige Substanzen sind unter den Belegen dieser Verfahren nicht angeführt. Diese mußten also zunächst unter den vorliegenden Bedingungen geprüft werden.

Die bekannten von A. Stock und Mitarbeitern[1]) ausgearbeiteten Verfahren zur Bestimmung kleinster Quecksilbermengen sollen hier nicht mit in Betracht gezogen werden, da bei ihnen nur Mengen von der Größenordnung eines oder einiger Tausendstel-Milligramme erfaßt werden sollen, während es sich hier um größenordnungsmäßige Mengen von Milligrammen handelt, die allerdings ebenfalls mit einer Genauigkeit von etwa einem Tausendstel-Milligramm ermittelt werden müssen. Das erste hierfür in Frage kommende Verfahren zur mikro-analytischen Quecksilberbestimmung wurde von A. Meixner und F. Kröcker[2]) bekanntgegeben und lehnt sich an das Makroverfahren von Erdmann und Marchand[3]) an. Die Substanz wird im Sauerstoff- oder Luftstrom verbrannt, die Verbrennungsprodukte werden durch erhitzten Kalk geleitet und das übergetriebene metallische Quecksilber in einem mit Gold beschickten Absorptionsröhrchen aufgefangen. Nach diesem Verfahren soll sich auch der Quecksilbergehalt bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlor und Schwefel ermitteln lassen; außer einer einzigen Beleganalyse einer organischen Verbindung wird an drei weiteren Beispielen nur gezeigt, daß aus dem Schiffchen verdampftes Quecksilber bis auf wenige Tausendstel-Milligramme im Absorptionsröhrchen zurückgewogen werden kann. An diese Bestimmungsmethode schließt später Fr. Hernler[4]) mit einem Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Stickstoff und Quecksilber in organischen Verbindungen an, wobei er mancherlei ergänzende Angaben macht. Neben diesem eben gezeigten Wege wurden noch Verfahren zur mikro-elektrolytischen

[1]) Z. angew. Chem. **39**, 466 (1926); **39**, 791 (1926); **41**, 547 (1928); **42**, 429 (1929); **44**, 203 (1931); **47**, 641 (1934).

[2]) Mikrochemie **5**, 131 (1927).

[3]) J. prakt. Chem. **31**, 385 (1844); vgl. auch W. D. Treadwell, Lehrbuch d. Analyt. Chemie, 9. Aufl. 1921, Bd. II, S. 142.

[4]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 154—164 (1929).

Bestimmung des Quecksilbers veröffentlicht, wobei Aug. Verdino[1]) die organische Substanz mit Salpetersäure in der Bombe zerstört und das Quecksilber aus der salpetersauren Lösung auf einer vergoldeten Platinnetzelektrode zur Abscheidung bringt, während es A. Okáč[2]) aus ammoniakhaltiger Lösung unter Einblasen von Kohlendioxyd auf der blanken Platinnetzelektrode niederschlägt. Franz Hernler und R. Pfennigsberger[3]) haben später das Verfahren von Verdino nachgeprüft und durch weitere Erfahrungen ergänzt.

Beim Vergleich der verschiedenen Verfahren bezüglich der für ihre Durchführung erforderlichen Arbeitszeit muß zunächst festgestellt werden, daß die elektrolytischen Bestimmungsverfahren mit der notwendigerweise vorangehenden Zerstörung der organischen Substanz durchwegs eine größere Arbeitszeit beanspruchen. Zudem hat A. Verdino (a. a. O.) die Feststellung machen müssen, daß die sonst so bequeme Zerstörung der organischen Substanz durch „nasse Verbrennung" mit Schwefel- und Salpetersäure im Kjeldahl-Kölbchen bei gleichzeitigem Chlorgehalt des Untersuchungsmaterials zu Quecksilberverlusten führt, die sich in diesem Falle nur durch den Aufschluß nach Carius in der Bombe vermeiden lassen. Dieser Aufschluß erfordert ein mindestens 2-stündiges Erhitzen mit Salpetersäure auf 270—280°. Bei 1-stündiger Dauer der Elektrolyse (vgl. Hernler, a. a. O.) muß unter Einrechnung der Zeit für das Anheizen und Abkühlen beim Aufschluß für die gesamte Bestimmung eine Zeitdauer von mindestens 4 Stdn. veranschlagt werden, während die direkte Verbrennung nach Meixner und Kröcker einschließlich der Trocknungsdauer des Absorptionsröhrchens etwa $1^1/_2$ bis höchstens 2 Stunden erfordert. Vergleicht man die zu prüfenden Verfahren weiter bezüglich der Sicherheit der Ergebnisse und ihrer Fehlermöglichkeiten, so sind bei den elektrolytischen Bestimmungsverfahren durch die Verteilung der kleinen Quecksilbermenge auf einer verhältnismäßig großen Oberfläche größere Möglichkeiten zu Quecksilberverlusten durch Abschwimmen und Verdunsten gegeben. Aus diesen Erwägungen heraus wurde zu-

[1]) Mikrochemie **6**, 5 (1928).
[2]) Z. analyt. Chem. **89**, 106 (1932).
[3]) Mikrochemie **21**, 128—130 (1937).

nächst die Mikro-Quecksilberbestimmung durch direkte Verbrennung auf ihre Brauchbarkeit bei gleichzeitiger Anwesenheit von Halogen und Stickstoff geprüft, nötigenfalls mußte sie für diesen Fall weiter ausgebaut und vervollkommnet werden.

Die ersten Versuche wurden unter sinngemäßer Beachtung der knappen Angaben von Meixner und Kröcker ausgeführt. Zuerst wurden gewogene kleine Quecksilbertröpfchen aus dem Porzellanschiffchen in das Absorptionsröhrchen übergetrieben, sodann einige organische, zunächst halogenfreie Substanzen verbrannt. Die Ergebnisse waren befriedigend. Auch chlor- und bromhaltige Quecksilberverbindungen gaben, wie die nachstehende Tab. 1 zeigt, mit frischen Rohrfüllungen zufriedenstellende Werte.

Tabelle 1

Nr.	Substanz	Angew. mg	Gef. mg	Ber. % Hg	Gef. % Hg	Δ % Hg
1	Quecksilberdiphenyl $C_{12}H_{10}Hg$ (354,7)	8,685	4,896	56,56	56,37	−0,19
2	Quecksilberdithienyl $C_8H_6S_2Hg$ (366,77)	6,152	3,395	54,70	55,18	+0,48
3		8,275	4,533	54,70	54,78	+0,08
4	5-Quecksilberbromid-2-thienyl-methylsulfid $C_5H_5BrS_2Hg$ (409,69) [1]	9,101	4,438	48,97	48,76	−0,21
5	3-Bromthiophen-2-quecksilberchlorid $C_4H_2ClBrSHg$ (398,06) [2]	4,624	2,355	50,40	50,93	+0,53
6		4,061	2,038	50,40	50,19	−0,21
7	2,2′-Quecksilber-3,3′-dibromdithienyl $C_8H_4Br_2S_2Hg$ (524,60) [2]	4,465	1,705	38,24	38,19	−0,05
8		4,586	1,753	38,24	38,23	−0,01
9	2,4,2′,4′-Tetrabrom-5,5′-quecksilberdithienyl $C_8H_2Br_4S_2Hg$ (682,42) [3]	3,872	1,136	29,40	29,34	−0,06
10		4,078	1,207	29,40	29,60	+0,20
11	2,3,2′,3′-Tetrabrom-5,5′-quecksilberdithienyl $C_8H_2Br_4S_2Hg$ (682,42) [3]	2,913	0,878	29,40	30,14	+0,74

Nach mehrmaliger Benutzung der gleichen Rohrfüllung wurden die erhaltenen Quecksilberwerte aber unsicherer, schwan-

[1] Vgl. W. Steinkopf, Liebigs Ann. Chem. **495**, 171 (1932).
[2] W. Steinkopf, Liebigs Ann. Chem. **512**, 159 (1934).
[3] W. Steinkopf, Liebigs Ann. Chem. **512**, 155 (1934).

kend und lagen, wie die letzte der angeführten Analysen (Nr. 11) und weitere Bestimmungen, die hier nicht alle aufgeführt werden sollen, erkennen ließen, oft erheblich über den von der Theorie verlangten Werten. Außerdem wurde im Laufe dieser letzten Bestimmungen beim längeren Ausglühen des Verbrennungsrohres unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft oder Sauerstoff — vor Beginn und zwischen den einzelnen Analysen — an der Übergangsstelle des Verbrennungsrohres in den Schnabel ein schwacher Anflug eines Sublimates beobachtet, das beim vorsichtigen Übertreiben mit der Flamme eines Mikrobrenners in den dünnen Schnabel deutlicher sichtbar wurde. Dieser Anflug wurde nun von einer Bestimmung zur anderen immer auffälliger und konnte jetzt auch bei der Verbrennung halogenfreier Quecksilberverbindungen beobachtet werden. Durch längeres Ausglühen konnten einige Hundertstel-Milligramme dieses Sublimates angesammelt und durch die Schwarzfärbung beim Räuchern mit Ammoniak als Quecksilberchlorür bzw. -bromür identifiziert werden. Weitere Analysen halogenfreier Substanzen (Quecksilberdiphenyl) ergaben nun stark schwankende, meist zu hohe Werte, so daß anscheinend die Rohrfüllung durch die Verbrennung halogenhaltiger Verbindungen allmählich verdorben worden ist.

Zur vorläufigen kurzen Unterrichtung über das Verhalten jodhaltiger Verbindungen wurden der Einfachheit wegen hier einige Versuche mit Quecksilberjodid angeschlossen. Sie ließen klar erkennen, daß in diesem Falle auch mit tadellosen neuen Rohrfüllungen brauchbare Ergebnisse nicht zu erhalten waren. Das abgeschiedene Quecksilber wurde bei diesen Versuchen im Schnabel des Verbrennungsrohres bei 50- und 100-facher Vergrößerung durchgemustert und war stets — auch bei vorsichtigster und langsamster Verbrennung[1]) — mit gelben Krystallen von Quecksilberjodid durchsetzt. Bei quantitativen Versuchen waren die Ergebnisse stets zu hoch[2]).

[1]) Unter Herabsetzung der Gasstromgeschwindigkeit auf 1,8 ccm/Min. bei einer lichten Rohrweite von 6,0 mm.

[2]) Bei einer Verbindung der Zusammensetzung $C_4H_2ClJSHg$ wurden hierbei 64,3% Hg statt der von der Theorie verlangten 45,07% gefunden.

Diese Beobachtungen sind aus dem bekannten Verhalten der Calciumhaloide beim Erhitzen leicht zu erklären. Chlorcalcium verliert beim Schmelzen geringe Mengen Chlor und zeigt dann alkalische Reaktion, beim Calciumbromid sind die abgespaltenen Brommengen schon bei tieferen Temperaturen erheblich größer und das Calciumjodid kann schon durch mäßiges Erhitzen im Sauerstoff- oder Luftstrom unter Abspaltung des gesamten Jods vollständig in das Oxyd übergeführt werden. Diese bereits beim einfachen Erhitzen in einer Sauerstoffatmosphäre eintretende Zersetzung der Calciumhalogenide wird bei der Verbrennung organischer Substanzen durch die Einwirkung des hierbei entstehenden Wassers noch erheblich gesteigert. Im Falle der chlor- und bromhaltigen Analysensubstanzen wandert das abgespaltene Chlor und Brom in der Calciumoxydschicht allmählich im Sauerstoffstrom nach dem Schnabel zu und von diesem Zeitpunkte an wird in zunehmendem Maße ein kleiner Teil des übergehenden Quecksilbers in die entsprechende Halogenverbindung übergeführt, die Ergebnisse werden zu hoch. Bei jodhaltigen Substanzen tritt dieser Zerfall infolge der viel größeren Zersetzlichkeit des Jodcalciums bereits im Verlaufe der ersten Bestimmung mit einer neuen Rohrfüllung ein, so daß hier brauchbare Ergebnisse überhaupt nicht zu erzielen sind. Eine oftmalige Erneuerung der Füllung mit dem erforderlichen Ausglühen ist aber auch bei der Analyse chlor- und bromhaltiger Substanzen reichlich unbequem, und es wurde daher nach einer geeigneteren Rohrfüllung Umschau gehalten.

Vor weiteren Versuchen mit neuen Rohrfüllungen wurde zuerst einmal die gesamte apparative Einrichtung einer gründlichen Prüfung auf Zweckmäßigkeit aller Teile unterzogen. Hierbei wurden Überlegungen und Versuche über die Sicherheit aller einzelnen Operationen angestellt und die Möglichkeit fehlerhafter Einflüsse erwogen. In erster Hinsicht waren hier die Einwaage der Analysensubstanz, die Wägungen des goldgefüllten Absorptionsröhrchens vor und nach der Bestimmung, ihre Gewichtskonstanz bzw. Änderung bei etwaigem längeren Liegen, die Überführung des Quecksilbers in das Absorptionsröhrchen unter Vermeidung von Verlusten und Verunreinigungen, sowie das Trocknen der Füllung dieses Absorptionsröhrchens

in Betracht zu ziehen. Durch einfaches Übertreiben von metallischem Quecksilber, wie auch durch Verbrennung organischer Verbindungen verschiedenster Zusammensetzung wurden ferner die für die vollständige Verbrennung günstigsten Gasstromgeschwindigkeiten ausgeprobt und dann die Mindestzeiten ermittelt, die für jeden einzelnen Arbeitsabschnitt zur völligen Erfassung des Quecksilbers aus der Analysensubstanz unbedingt eingehalten werden müssen. Dabei wurde die Feststellung gemacht, daß man in der getroffenen Einrichtung mit einem viel kleineren Sauerstoff- bzw. Luftvolumen als bisher[1]) und damit auch einer kürzeren Zeit für die Gesamtbestimmung bei völliger Sicherheit der Ergebnisse auskommen kann.

Die Schwierigkeit dieser Bestimmung liegt vor allem darin, daß das gesuchte Quecksilber als Metall erhalten und gewogen wird, wobei alle Fehler durch Verluste oder fälschliche Zuwächse mit der gleichen Größe in das Ergebnis übergehen. Bei einer Einwaage von 4 mg verschiebt beispielsweise ein fehlerhafter Zuwachs (Sublimat-Anflug), ein Verlust oder Wägefehler von 0,02 mg das Ergebnis um 0,5%.

Um Wiederholungen zu vermeiden, soll auf Einzelheiten, Eigentümlichkeiten und den Ausbau der apparativen Einrichtung, sowie auf deren zweckmäßigste Handhabung erst an späterer Stelle ausführlicher eingegangen werden.

Da die in Anlehnung an die zur Zeit bekannten Verfahren bisher durchgeführten Versuche die Unzulänglichkeiten des Calciumoxyds als Rohrfüllung klar erkennen ließen, mußte für den vorliegenden Fall ein geeigneterer Stoff gesucht werden. Nach ebenfalls nicht befriedigenden Versuchen mit Bariumoxyd[2]) wurde im Bleioxyd ein Stoff gefunden, der wenigstens für die Verbrennung chlor-, brom- und schwefelhaltiger Substanzen allen maßvollen Anforderungen entsprach. Die größere Glühbeständigkeit der Bleihalogenide war von der Elementaranalyse halogen- und schwefelhaltiger Verbindungen

---

[1]) Vgl. Meixner u. Kröcker, a. a. O. und F. Hernler, a. a. O.

[2]) Bariumchlorid und -bromid zeigen zwar eine größere Glühbeständigkeit als die entsprechenden Calciumverbindungen, erleiden aber bei Gegenwart von Wasserdampf die gleiche Zersetzung wie die Calciumverbindungen. Bariumjodid spaltet beim Erhitzen im Sauerstoffstrom genau wie das Calciumjodid das Jod allmählich vollständig ab.

her bekannt. Der geringe Nachteil des Bleioxyds, daß dieses schon bei ganz schwacher Rotglut, weit unterhalb seines Schmelzpunktes, das Glas des Verbrennungsrohres ziemlich stark angreift und dabei zusammensintert, ließ sich dadurch verhältnismäßig einfach beheben, daß zu seiner Aufnahme ein Schiffchen aus Supremaxglas (Schott u. Gen., Jena) besonders angefertigt wurde, das den Querschnitt des Verbrennungsrohres fast völlig ausfüllt und den Verbrennungsgasen nur oben einen schmalen Weg freiläßt, auf welchem sie über das erhitzte Bleioxyd hinwegstreichen können. Ein übermäßig starkes Heizen muß dabei vermieden werden, ein eben gerade wahrnehmbares Glühen der das Rohr umgebenden Drahtnetzrolle reicht vollständig aus. Mit einer Bleioxydfüllung eines solchen Schiffchens von 8 cm Länge kann eine ganze Anzahl von Analysen chlor-, brom- und schwefelhaltiger Substanzen durchgeführt werden. An der weiterschreitenden Verfärbung des Bleioxyds von einer Bestimmung zur anderen ist der Verbrauch leicht zu erkennen. Nach Erschöpfung des Bleioxyds im Schiffchen erfordert dessen Reinigung mit verd. Salpetersäure und Neubeschickung weniger Aufwand an Zeit und Mühe als die Erneuerung einer festsitzenden Rohrfüllung mit vorangehender Reinigung. Die nachstehend zusammengefaßten Ergebnisse einiger unmittelbar hintereinander ausgeführten Bestimmungen (Tab. 2, Nr. 12—15) zeigen die Brauchbarkeit der Anordnung. Das Verbrennungsrohr enthielt hierbei im Bereiche des Langbrenners nur das Schiffchen mit dem Bleioxyd, im Bereiche des verschiebbaren Bunsenbrenners folgte das Porzellanschiffchen mit der Analysensubstanz und unmittelbar dahinter ein sogenanntes Diffusionsrohr, dessen Notwendigkeit und Bedeutung später hervorgehoben werden soll.

Eine im Anschluß an die Analysen chlor- und bromhaltiger Verbindungen ausgeführte Bestimmungsreihe zur Prüfung dieser Rohrfüllung mit jodhaltigen Substanzen ließ ohne jeden Zweifel erkennen, daß hierzu das Bleioxyd allein ebensowenig geeignet ist wie die vordem untersuchten Füllungen. Einige Ergebnisse dieser Bestimmungen wurden unter Nummer 16—20 der Vereinfachung wegen der nachstehenden Zusammenstellung angegliedert. Stets wurden hier neben dem metallischen Quecksilber farbige Sublimate von Quecksilberjodid und zu hohe

Tabelle 2

Nr.	Substanz	Angew. mg	Gef. mg	Ber. % Hg	Gef. % Hg	Δ % Hg
12	Quecksilberchlorid, $HgCl_2$	7,639	5,643	73,88	73,87	− 0,01
13	4-Brom-3-thiotolen-2-quecksilberchlorid[1]) $C_5H_4ClBrSHg$ (412,08)	5,029	2,449	48,68	48,85	+ 0,17
14	Quecksilberchlorid $HgCl_2$	5,901	4,362	73,88	73,92	+ 0,04
15		4,748	3,506	=	73,84	− 0,04
16	2-Jod-thiophen-5-quecksilberchlorid[2]) $C_4H_2ClJSHg$ (445,06)	4,554	2,091	45,07	45,91	+ 0,84
17		7,113	3,233	=	45,45	+ 0,38
18		4,413	2,016	=	45,68	+ 0,61
19		4,727	2,200	=	46,54	+ 1,47
20		4,504	2,055	=	45,63	+ 0,56

Quecksilberwerte erhalten. Die für die Analyse chlor-, brom- und schwefelhaltiger Verbindungen so bewährte, vor allem auch so einfache Anordnung mußte nun noch für die Untersuchung jodhaltiger Körper brauchbar gemacht werden. Als sicherstes Mittel zum Zurückhalten von Jod wird in der Elementaranalyse seit langem metallisches Silber verwendet. Seine Anwendung in Gestalt des in der organischen Mikroanalyse viel benutzten „Tressensilbers" wurde bereits nach den ersten Versuchen mit den Calciumoxydrohrfüllungen erwogen, als nach einigen Verbrennungen halogenhaltiger Verbindungen der Sublimatanflug beim Übertreiben des Quecksilbers beobachtet wurde. Die in dieser Richtung durchgeführten Versuche zeigten aber, daß schon verhältnismäßig kurze Schichten dieses Tressensilbers (30 mm = etwa 2 g) den Übergang des Quecksilbers außerordentlich stark verzögerten und dessen quantitative Erfassung selbst unter Anwendung von deutlicher Rotglut des Rohres unmöglich wurde. Auch Schichten von nur 10 mm Länge hatten eine deutliche Verzögerung der Quecksilberabgabe zur Folge, trotz erheblich verlängerter Analysendauer wurde die Erkennung des Endes der Bestimmung unsicher. Kürzere Schichten (etwa 5 mm) erwiesen sich aber — wenigstens unter den hier ein-

[1]) W. Steinkopf, Liebigs Ann. Chem. **515**, 280 (1935).

[2]) W. Steinkopf u. M. Bauermeister, Liebigs Ann. Chem. **403**, 50, 68 (1914).

gehaltenen Arbeitsbedingungen[1]) — wahrscheinlich wegen der zu kurzen Berührungsdauer mit den Verbrennungsprodukten als ungenügend und ließen Quecksilberjodid in Gestalt farbiger Sublimate hindurch. Nach dieser Erkenntnis lag weiteren Versuchen der Gedanke zugrunde, das Silber in geringerer Menge, aber feinerer Verteilung anzuwenden. Zu diesem Zwecke wurde für eine neue Analysenreihe das Bleioxyd mit einem gewissen Prozentsatz Silberpulver, sogenannten „molekularem Silber" vermischt, bei einer weiteren Reihe mit Silberoxyd fein verrieben, das schon beim gelinden Erhitzen unter Abspaltung seines Sauerstoffs in fein verteiltes metallisches Silber übergeht. Bei diesen Versuchen war neben dem übergetriebenen Quecksilber zwar nur ein schwacher Sublimatanflug festzustellen, er war aber in keinem Falle völlig zu vermeiden. Weitere Versuche, die Substanz statt im Porzellanschiffchen in einem einseitig geschlossenen Röhrchen aus Supremaxglas[2]) nach Mischung und Überschichtung mit einem silberhaltigen Bleioxyd–Bleichromat-Gemisch zu verbrennen, seien nur andeutungsweise erwähnt. Sie lieferten unter Zurückhaltung von Quecksilber meist zu tiefe Werte, auch stieß die Reinigung dieser Röhrchen nach der Analyse auf mancherlei Schwierigkeiten. Die Bestrebungen, einer kleinen Silbermasse eine möglichst große, wirksame Oberfläche zu geben, führten schließlich zu Versuchen, das Silber auf einer Trägersubstanz zu verteilen. Zuerst mit feinkörnigem Bimstein vorgenommene Versuche ergaben mit kleinen Silbermengen nur wenig wirksame Präparate. Die Bimsteinkörner hatten hierbei eine braune Farbe bekommen, gaben beim Kochen mit verd. Salpetersäure nur minimale Silbermengen ab und enthielten dieses wahrscheinlich als Silicat. Statt des sauren Bimsteins wurden nun Tontellerscherben, wie sie als „Siedesteinchen" Verwendung finden, als neutrale Trägersubstanz erprobt. Tontellerscherben geeigneter Korngröße wurden mit Silbernitratlösung getränkt,

---

[1]) Stromgeschwindigkeit der Gase von 3,5—4,0 ccm pro Minute bei einer lichten Weite des Rohres von 6,9 mm.

[2]) Wie sie von A. Friedrich für die Kohlenstoff–Wasserstoff-Bestimmungen vorgeschlagen wurden. Vgl. A. Friedrich, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, Seite 39. Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1933.

getrocknet und geglüht und erhielten dabei eine hellgraue bis graugrüne Färbung. Solche „Silbertonscherben" mit etwa 5% Silber wurden zunächst neben dem Bleioxyd zur Füllung des Schiffchens verwendet, verschiedene Versuche damit ließen aber erkennen, daß es für die Sicherheit der Ergebnisse günstiger war, den ganzen Rohrquerschnitt mit ihnen auszufüllen. Für qualitative Vorversuche wurden kürzere und dünnere Verbrennungsrohre mit diesen Silbertonscherben beschickt und darin nacheinander bestimmte Mengen von Jodquecksilber durch die erhitzte Füllung getrieben. Das Kondensat wurde bei 50—100-facher Vergrößerung mit der Feststellung durchgemustert, daß in diesem Falle nur reine Quecksilbertröpfchen ohne jedes Sublimat übergegangen waren. Der fortschreitende Verbrauch der Silbertonscherben gab sich durch Annahme einer in der Hitze braunroten Färbung zu erkennen, die beim Erkalten in eine grünstichig gelbe überging.

Für quantitative Versuche wurde das Verbrennungsrohr im vorderen, dem Schnabel benachbarten Teile mit einer 4 cm langen Schicht Silbertonscherben zwischen dünnen Astbestlagen (1,8 g Scherben mit etwa 0,1 g Silber) beschickt, an die das Schiffchen mit dem Bleioxyd sich unmittelbar anschloß. Chlor, Brom und die Oxyde des Schwefels wurden auf diese Weise vom Bleioxyd abgefangen, während den Silbertonscherben die Zurückhaltung des Jodes vorbehalten blieb. Testversuche mit genau gewogenen Mengen metallischen Quecksilbers zeigten, daß dessen quantitative Abgabe innerhalb der als Norm für eine Bestimmung festgesetzten Zeit eine merkliche Verzögerung nicht erleidet. Ebenso verliefen unmittelbar angeschlossene Blindversuche vollkommen rein, während für den Fall einer Verzögerung der Quecksilberabgabe durch die Rohrfüllung hierbei hätte ein Zuwachs erfolgen müssen. Diese Rohrfüllung wurde in über hundert Analysen anorganischer und organischer Substanzen verschiedenster Zusammensetzung, darunter solchen mit hohem Halogengehalt erprobt und hat sich bis auf den noch zu behandelnden Sonderfall der Anwesenheit von Stickstoff recht ausgezeichnet bewährt. Die ersten dieser Analysen sind in der folgenden Tab. 3 zusammengestellt, sie sollen vor allem, im Gegensatz zu den Werten der Analysen Nr. 16—20 der Tab. 2, die Brauchbarkeit der neuen Rohrfüllung für jod-

Tabelle 3

Nr.	Substanz	Angew. mg	Gef. mg	Ber. % Hg	Gef. % Hg	Δ % Hg
21	Quecksilberchlorid $HgCl_2$ (271,53)	5,679	4,193	73,88	73,83	−0,05
22		5,483	4,049	73,88	73,85	−0,03
23		5,689	4,206	=	73,93	+0,05
24		6,485	4,793	=	73,91	+0,03
25	Quecksiberbromid $HgBr_2$ (360,45)	7,712	4,312	55,66	55,91	+0,25
26	Quecksilberjodid HgJ_2 (454,45)	4,478	1,974	44,14	44,08	−0,06
27		3,347	1,485	44,14	44,37	+0,23
28	2,3,4,2′,3′,4′-Hexabrom-5,5′-quecksilber-dithienyl $C_8Br_6S_2Hg$ (840,25) [1]	6,395	1,533	23,87	23,97	+0,10
29	5-Chlormercuri-4-Jod-2-thiotolen $C_5H_4ClJSHg$ (459,08) [2]	6,374	2,790	43,70	43,77	+0,07
30		3,786	1,652	43,70	43,64	−0,06
31	5-Chlormercuri-3,4-dijod-2-thiotolen $C_5H_3ClJ_2SHg$ (584,99) [3]	4,799	1,640	34,29	34,17	−0,12
32		5,039	1,733	34,29	34,39	+0,10
33	3-Chlor-2-chlormercuri-thiophen $C_4H_2Cl_2SHg$ (353,60) [4]	5,601	3,176	56,73	56,70	−0,03
34	2,3,2′,3′-Tetrachlor-5,5′-dibrom-4,4′-quecksilber-dithienyl $C_8Cl_4Br_2S_2Hg$ (662,41) [5]	5,206	1,570	30,29	30,16	−0,13
35	2,3,2′,3′-Tetrajod-4,4′-dimethyl-5,5′-quecksilber-dithienyl $C_{10}H_6J_4S_2Hg$ (898,46) [6]	5,836	1,314	22,33	22,51	+0,18
36	Quecksilberoxyd (käufl.) HgO (216,61)	5,396	4,982	92,61	92,33	−0,28
37		5,507	5,091	=	92,44	−0,17
38	Quecksilberrhodanid $C_2N_2S_2Hg$ (316,75)	5,472	3,535	63,33	64,60	+1,27
39		3,657	2,353	=	64,34	+1,01
40	Quecksilbercyanid C_2N_2Hg (252,63)	4,820	3,892	79,41	80,75	+1,34
41	Quecksilberchlorid, $HgCl_2$	5,056	3,755	73,88	74,27	+0,39

[1]) W. Steinkopf, R. Rösler u. L. Setzer, Liebigs Ann. Chem. **522**, 40 (1936). — [2]) W. Steinkopf u. W. Hanske, ebenda **527**, 269 (1937). — [3]) ebenda S. 268. — [4]) W. Steinkopf u. W. Köhler, ebenda **532**, 274 (1937). — [5]) ebenda S. 272. — [6]) W. Steinkopf u. W. Hanske, ebenda S. 247.

haltige Verbindungen zeigen. Am Schlusse sind noch drei Bestimmungen stickstoffhaltiger Verbindungen angefügt, bei denen mit allen bisherigen Füllungen stets zu hohe Werte erhalten wurden.

Neben den viel zu hohen Ergebnissen bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen scheint dadurch aber auch die Rohrfüllung für die folgenden Bestimmungen wenigstens vorübergehend geschädigt zu werden, denn die als letzte (Nr. 41) angeführte, unmittelbar an die Verbrennung stickstoffhaltiger Verbindungen angeschlossene Analyse von Quecksilberchlorid zeigt in diesem Falle eine weit größere Abweichung, als sie sonst bei verläßlich reinen Verbindungen mit diesem Verfahren festzustellen waren. Bei aufmerksamer Beobachtung wurde bei den Verbrennungen stickstoffhaltiger Stoffe kurz vor der Übergangsstelle in den Schnabel, dort wo sich das Quecksilber niederzuschlagen beginnt, ein gelblich-roter Beschlag festgestellt, der beim Übertreiben des Quecksilbers in das Goldröhrchen verschwand, während die früher beobachteten Anflüge dabei dem Quecksilber vorangingen. Zudem zeigte der hier beobachtete Anflug im Gegensatz zu dem aus Jodquecksilber bestehenden, wenigstens bei den angewandten geringen Vergrößerungen kein krystallines Gefüge. Die Erscheinung wurde in der Weise zu erklären versucht, daß bei der Verbrennung höhere Stickoxyde entstehen, die das zunächst abgeschiedene Quecksilber zum Teil in Nitrat verwandeln. Dieses Nitrat wird aber durch die Wärme allmählich wieder in Oxyd übergeführt, das unter dem stärkeren Erhitzen beim Übertreiben wiederum seinen Sauerstoff verliert und dabei reines metallisches Quecksilber gibt. Die ausgetriebenen Stickoxyde werden aber voraussichtlich wieder unter Nitratbildung in dem gekühlten Absorptionsröhrchen zurückgehalten und sind die Ursache zu hoher Werte.

Die Richtigkeit dieses Gedankenganges konnte durch einen einfachen Versuch bestätigt werden. In einem engen Verbrennungsrohr wurde ein winziges Quecksilbertröpfchen (Durchmesser etwa 0,5 mm) durch vorsichtiges Anwärmen verdampft. Nach Erkalten bedeckte dicht daneben ein Hauch feinster Quecksilberkügelchen die Rohrwandung. Über diesen Beschlag wurde nun Stickstoffdioxyd geleitet, das durch Erhitzen einer

entfernter liegenden kleinen Probe von Bleinitrat (etwa 0,01 g) entwickelt wurde. Der in der Stromrichtung zunächst liegende Teil des Quecksilberbeschlages wurde dabei in weißes Nitrat verwandelt, das bei vorsichtigem Erhitzen in gelbrotes Oxyd überging und schon mit unbewaffnetem Auge deutlich sichtbar war. Bei stärkerem Erhitzen verschwand dieser Beschlag vollständig.

Nach diesen Beobachtungen mußte für die Analyse stickstoffhaltiger Verbindungen die Rohrfüllung noch für die Beseitigung oder Zurückhaltung höherer Stickoxyde eingerichtet werden. Für diesen Zweck gibt es in der Elementaranalyse nur zwei Mittel: 1. Glühendes metallisches Kupfer und 2. Bleisuperoxyd von 180—200°.

Letzteres mußte von vornherein aus diesem Wettbewerb ausscheiden, da bei 200° die quantitative Erfassung des Quecksilbers nicht sicher genug ist, höhere Temperaturen aber eine Zersetzung des Bleisuperoxyds bedingen und damit seine Wirksamkeit aufheben. Es blieb also nur das metallische Kupfer übrig, dessen Verwendbarkeit an eine sauerstofffreie Atmosphäre gebunden ist. Die grundsätzliche Verwendbarkeit des metallischen Kupfers geht zwar aus dem bereits zu Beginn erwähnten Verfahren von Franz Hernler[1]) zur gleichzeitigen Bestimmung von Stickstoff und Quecksilber in organischen Verbindungen hervor, bei enger gezogenen Toleranzgrenzen mußte aber dessen Verhalten gegen das darüber hinweggeleitete Quecksilber noch genauer geprüft werden. Für die vollständige Verbrennung organischer Verbindungen in einer für die Erhaltung der Wirksamkeit des metallischen Kupfers unbedingt erforderlichen sauerstofffreien Atmosphäre war ferner die Einführung einer oxydierenden Rohrfüllung notwendig. Da das sonst für diese Zwecke übliche, auch von Hernler angewandte

[1]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 154—164 (1929). Hier sind unter Zulassung etwas weiterer Toleranzgrenzen unter anderen auch stickstoffhaltige organische Quecksilberverbindungen mit gleichzeitigem Chlorgehalt untersucht worden, bromhaltige Verbindungen sind unter den Beleganalysen nicht enthalten und für jodhaltige ist das Verfahren nach einer Bemerkung des Verfassers noch nicht geprüft worden, kann aber nach den hier mit solchen Substanzen gewonnenen Erfahrungen auf dem eingeschlagenen Wege nicht zum Ziele führen.

Kupferoxyd für die Verbrennung halogenhaltiger Verbindungen wegen der Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit der Kupferhalogenide bei den erforderlichen Temperaturen nicht empfehlenswert erschien, wurde hierfür Bleichromat geeigneter Korngröße versucht. Diesem Bleichromat kommt neben seinen oxydierenden Eigenschaften hier gleichzeitig noch die Aufgabe zu, die Hauptmengen des freiwerdenden Chlors und Broms, sowie die Verbrennungsprodukte des Schwefels zu binden, während die letzten Chlor- und Bromspuren, vor allem aber das Jod von den bereits erwähnten Silbertonscherben zurückgehalten werden. Versuche mit zunächst stickstofffreien Verbindungen ließen eindeutig erkennen, daß auch größere Mengen heißen metallischen Kupfers — im Gegensatz zu dem früher beobachteten Verhalten des Silbers — weder eine Verzögerung der Abgabe des Quecksilbers zur Folge haben, noch dessen quantitative Erfassung erschweren. Als indifferentes Gas wurde hierbei Kohlendioxyd verwendet, das einem der für die Mikro-Stickstoffbestimmung üblichen Kohlensäureentwickler entnommen und vor dem Eintritt in das Verbrennungsrohr zur Entfernung mitgerissener Salzsäuredämpfe in einem geeigneten Blasenzähler mit Bicarbonataufschwemmung gewaschen wurde. Mit dieser aus Silbertonscherben, metallischem Kupfer und Bleichromat zusammengesetzten Rohrfüllung konnte nunmehr auch die Analyse stickstoffhaltiger Verbindungen erfolgreich durchgeführt werden. Die folgende kurze Zusammenstellung (Tab. 4) zeigt die erhaltenen Werte, die verwendeten Substanzen sind die gleichen, die auch bei den Analysen 38—40 der Tab. 3 in Anwendung kamen.

Tabelle 4

Nr.	Substanz	Angew. mg	Gef. mg	Ber. % Hg	Gef. % Hg	Δ % Hg
42	Quecksilberchlorid $HgCl_2$ (271,53)	6,320	4,660	73,88	73,73	−0,15
43	Quecksilbercyanid	4,658	3,696	79,41	79,35	−0,06
44	C_2N_2Hg (252,63)	4,159	3,303	=	79,42	+0,01
45	Quecksilberrhodanid	3,962	2,501	63,33	63,12	−0,21
46	$C_2N_2S_2Hg$ (316,75)	5,626	3,565	=	63,37	+0,04

Anschließend sollen nun noch entsprechende Hinweise auf die wesentlichen Teile der apparativen Einrichtung gegeben und deren Handhabung besprochen werden. Der Verfasser ist sich dabei bewußt, daß die Beschreibung mikro-analytischer Verfahren und Einrichtungen oft eine etwas breitere Ausführlichkeit als sie sonst üblich ist, erforderlich macht, wenn durch erstere dem späteren Benutzer ohne weiteres die Möglichkeit gegeben werden soll, das Verfahren erfolgreich anzuwenden. Nur unter genauer Einhaltung der Abmessungen der apparativen Einrichtung und unter den gleichen Arbeitsbedingungen wird in den meisten Fällen dieser Erfolg zu verbürgen sein.

Das Verbrennungsrohr und seine Füllung

Das Verbrennungsrohr aus Supremaxglas (Schott u. Gen., Jena) hat bei einem äußeren Durchmesser von 9,7—10,0 mm und 6,9—7,0 mm lichter Weite eine Länge von etwa 500 mm. Während das eine Ende in der Gebläseflamme unter Erhaltung der vollen lichten Weite eben gerade rund geschmolzen wird, wird an das andere Ende ein Schnabel von 45—50 mm Länge und 3,0—3,2 mm äußerem Durchmesser angesetzt. Bei der Auswahl des Rohres für den Schnabel ist aus später zu ersehenden Gründen darauf zu achten, daß dieses einen möglichst genau kreisförmigen Querschnitt hat. Das Ende des Schnabels wird sorgfältig plangeschliffen, die scharfen Kanten durch Abschleifen abgerundet und schließlich im äußersten Saume der Bunsen-, nicht Gebläseflamme, so lange erwärmt, bis die matten Schliffflächen eben wieder glänzend geworden sind.

Zu jedem Verbrennungsrohr müssen die Absorptionsröhrchen, das lange Schiffchen für das Bleioxyd und das Diffusionsrohr genau passen, deren Beschreibung und Herstellung daher gleich angeschlossen werden soll.

Da Schiffchen geeigneter Form und Größe zur Aufnahme des Bleioxyds im Handel nicht zu haben waren, wurden sie für die vorliegenden Untersuchungen selbst hergestellt. Zu diesem Zwecke wurden Supremaxrohre, deren Außendurchmesser nur um 0,2—0,3 mm geringer war als die lichte Weite des Verbrennungsrohres, zunächst einseitig zugeschmolzen und verblasen. In einer Entfernung von 8 cm von diesem Ende wurde das Rohr so zu einer Capillare ausgezogen, daß diese zur Rohrachse fast im rechten Winkel stand, der Übergang

verblasen und die Capillare nahe am Rohr abgeschnitten. Von diesen beiderseits abgerundeten Röhren wurden 2 oder 3 Stück so auf einem großen Kork oder Holzklötzchen mit Schellack oder Siegellack aufgekittet, daß die Ansatzstellen der Capillare nach oben (außen), die Rohre selbst möglichst in eine Ebene zu liegen kamen. Auf einer kräftigen Glasplatte wurde dann unter gleichmäßigem Druck mit Wasser und Carborundumpulver (Siebung 200) so lange geschliffen, bis diese Hohlkörper Längsöffnungen von genügender Weite erhalten hatten. Durch Erwärmen wurde wieder von der Unterlage gelöst, anhaftender Kitt entfernt und die Schliffflächen in einer spitzen, heißen Gebläseflamme abgerundet. Schließlich wurde an diese Schiffchen eine Grifföse aus dem gleichen Supremaxglase angeschmolzen. Diese Schiffchen (*Gl*) füllen in richtiger Ausführung den Querschnitt des Verbrennungsrohres fast vollständig aus und lassen den Verbrennungsgasen im Rohr nur am oberen Rande einen schmalen Weg frei, auf dem sie zwangsweise mit dem Schiffcheninhalt in innige Berührung kommen müssen.

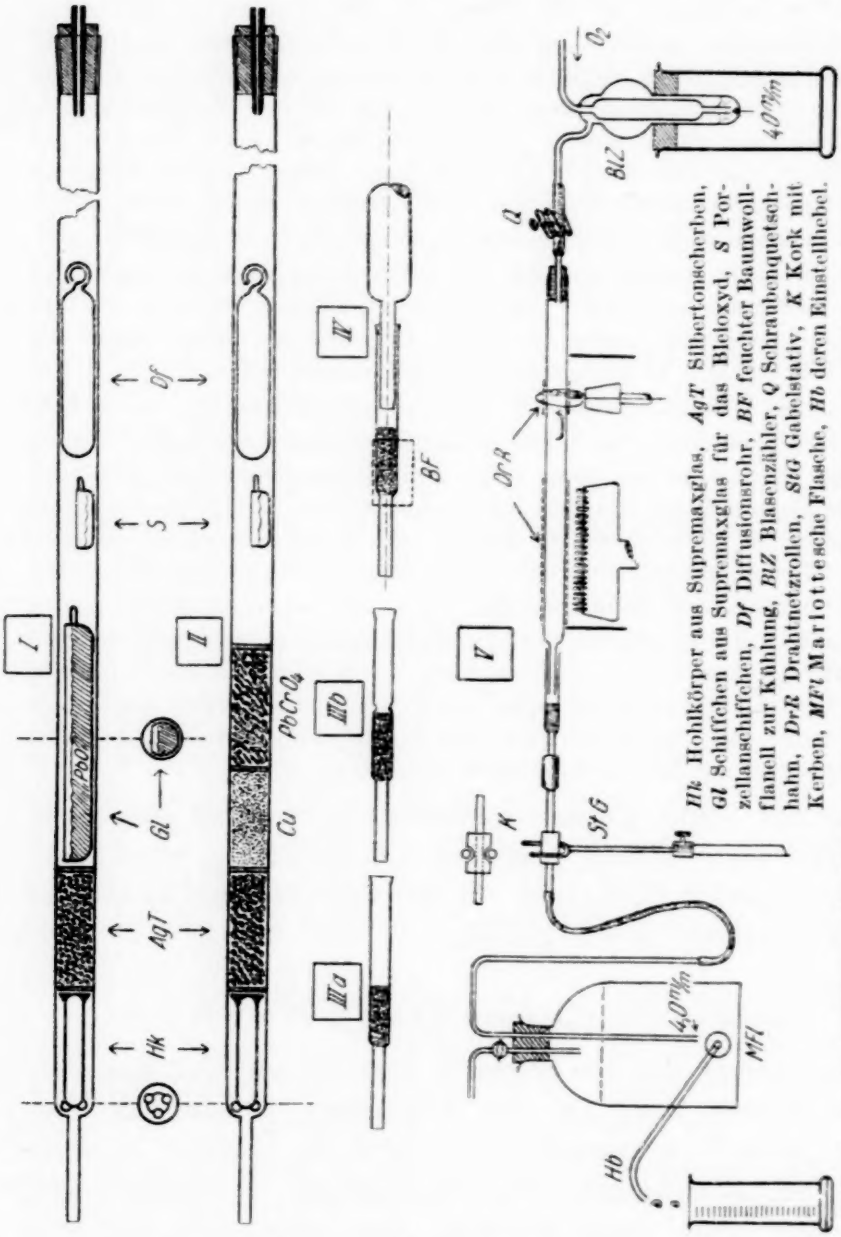
Aus dem gleichen Supremaxrohr, das zur Herstellung der Schiffchen diente, wird auch das Diffusionsrohr (*Df*) hergestellt, das im Verbrennungsrohr dicht hinter dem Porzellanschiffchen (*S*) mit der Analysensubstanz liegt und den Zweck hat, durch Verlegung des Rohrquerschnitts für einen gewissen Bereich die Strömungsgeschwindigkeit des zugeführten Sauerstoffs so zu vergrößern, daß ein Zurückdestillieren oder -sublimieren der Substanz oder deren Zersetzungsprodukten unmöglich wird. Diese Diffusionsrohre stellen einseitig rundgeschmolzene Hohlglaskörper von 6—8 cm Länge dar, deren offenes Ende zu einer dickwandigen Capillare ausgezogen und zu einer Öse gebogen wird. Das Diffusionsrohr soll den Querschnitt des Verbrennungsrohres mit einem Spielraume von nur 0,2 bis höchstens 0,3 mm ausfüllen.

Das mit heißer Chrom–Schwefelsäuremischung gereinigte, mit destilliertem Wasser gespülte und sorgfältig getrocknete Verbrennungsrohr wurde nun für die verschiedenen Zwecke in der nachstehenden Weise gefüllt.

I. Füllung für stickstofffreie Verbindungen

Der vordere, an den Schnabel angrenzende Teil des Verbrennungsrohres muß bei der Bestimmung über das Verbrennungsgestell herausragen und bleibt, da hier die Kondensation und Ansammlung des Quecksilbers stattfinden soll, zweckmäßig ohne jede Füllung. Um aber der folgenden Füllung einen Halt zu geben und den Rohrquerschnitt möglichst zu verringern, hat sich bei der allmählichen Weiterentwicklung des Verfahrens die Einführung eines Hohlkörpers (*HK*) an dieser Stelle bewährt, der mit einer Länge von 55 bis

40 mm aus Supremaxrohr von 4—5 mm Durchmesser angefertigt wurde. Das zuerst rundgeschmolzene Ende wurde durch Aufpressen auf eine glatte Fläche (Kohle- oder Asbestplatte)



Hk Hohlkörper aus Supremaxglas, AgT Silbertonscherben, Gl Schiffchen aus Supremaxglas für das Bleioxyd, S Porzellanschiffchen, Df Diffusionsrohr, BF feuchter Baumwollflanell zur Kühlung, BlZ Blasenzähler, Q Schraubenquetschhahn, DrR Drahtnetzrollen, StG Gabelstativ, K Kork mit Kerben, Mfl Marlotteesche Flasche, Hb deren Einstellhebel.

Abb. 1. I. Rohrfüllung für N-freie Verbindungen. II. Rohrfüllung für N-haltige Verbindungen. III a) und b). Formen der Absorptionsröhrchen. IV. Ihre Lage auf dem Schnabel des Verbrennungsrohres. V. Gesamte Apparatur.

so abgeplattet, daß es mit geringem Spielraum in die lichte Weite des Verbrennungsrohres paßt, das andere Ende wurde nach vorherigem Ausziehen ebenfalls zugeschmolzen und mit drei kleinen Tröpfchen aus dem gleichen Supremaxglase be-

setzt, die ein Verlegen des Zugangs zum Schnabel des Verbrennungsrohres durch diesen Hohlkörper verhindern sollen. Dieser Hohlkörper wird in das Verbrennungsrohr eingeführt und auf das abgeplattete Ende eine dünne Schicht von ausgeglühtem Asbest aufgebracht. Darauf folgt eine 40 mm lange Schicht der Silbertonscherben (*AgT*), die in folgender Weise hergestellt werden. Silbertonscherben: Unglasierte Tonteller werden zerkleinert und gesiebt. Durch ein Sieb mit einer Lochweite von 2 mm wird eine für den vorliegenden Zweck geeignete Korngröße erhalten. Auf 10 g dieser Tonscherben wird im Porzellantiegel eine Lösung von 1 g Silbernitrat — (entsprechend 0,63 g Silber) — in 1,5 ccm Wasser aufgegossen, gut durchgemischt, bis die Lösung völlig aufgesaugt ist, im Trockenschrank oder über der Sparflamme unter öfterem Rühren getrocknet und schließlich geglüht, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Die Tonscherben haben dadurch eine graugrüne Farbe angenommen und enthalten etwa 5—6% Silber.

Auf die Silbertonscherben folgt im Verbrennungsrohr wieder eine etwa 1 mm hohe Schicht von geglühtem Asbest, und darauf wird das mit ausgeglühtem Bleioxyd (zur Analyse) gefüllte 8 cm lange Schiffchen nach sorgfältiger Reinigung seiner Außenflächen eingeführt. Auf diese bleibende Füllung folgt dann das Porzellanschiffchen mit der Analysensubstanz und schließlich unmittelbar dahinter das Diffusionsrohr.

II. Rohrfüllung für stickstoffhaltige Verbindungen

Auch in diesem Falle wird das Verbrennungsrohr wie für die Verbrennung stickstofffreier Körper zunächst mit dem Hohlkörper (*HK*) aus Supremaxglas und einer 40 mm langen Schicht der Silbertonscherben (*AgT*) beschickt und diese mit einer dünnen Asbestschicht bedeckt. Darauf folgt eine 25 mm lange Schicht feinkörnigen metallischen Kupfers, wie es durch Reduktion von zerkleinertem, stäbchenförmigem Kupferoxyd (Sieb von 0,8 mm Maschenweite) im Wasserstoffstrom erhalten und für die Mikro-Stickstoffbestimmung, in gläserne Ampullen eingeschmolzen, vorrätig gehalten wird. Hierauf kommt nach einer dünnen Asbestlage schließlich eine 50 mm lange Schicht von sorgfältig ausgeglühtem, gekörntem Bleichromat (Sieb mit 2 mm

Lochweite), die wiederum durch eine dünne Asbestschicht abgeschlossen wird. Da diese Rohrfüllung nur in einer sauerstoff. freien Atmosphäre voll wirksam bleibt und die Verbrennung im Kohlendioxydstrom ausgeführt wird, empfiehlt es sich, in diesem Falle das hinter dem Schiffchen mit der Analysensubstanz liegende Diffusionsrohr am Ende der zur Öse gebogenen Capillare zuzuschmelzen, nachdem die Luft aus seinem Inneren durch Erhitzen auf dunkle Rotglut zum größten Teile ausgetrieben worden ist.

III. Das Absorptionsröhrchen (Goldröhrchen)

Das zur Aufnahme des Quecksilbers dienende Absorptionsröhrchen wird so klein und leicht als möglich hergestellt, um dessen Einflüsse auf die Wägung auf ein Mindestmaß herabzusetzen. Da dieses Röhrchen mit seiner Goldfüllung nach erfolgter Bestimmung zum Austreiben des Quecksilbers stärker erhitzt werden muß, wird es zweckmäßig ebenfalls aus Supremaxglas (dünnwandig) hergestellt. Seine lichte Weite wird so gewählt, daß es bequem, aber mit möglichst kleinem Spielraum über den Schnabel des Verbrennungsrohres geschoben werden kann (vgl. IV in der Abbildung). Damit hierbei Verletzungen des Röhrchens durch gegenseitiges Verklemmen vermieden werden, soll sein Querschnitt — wie beim Schnabel des Verbrennungsrohres — möglichst genau kreisförmig sein. Das vordere Ende wird nach Abrundung der scharfen Kanten in der Gebläseflamme schwach aufgetrieben, das andere Ende erhält einen verjüngten Ansatz von 20—25 mm Länge und 3 mm äußerem Durchmesser. Die Länge des Röhrchens (ohne diesen Ansatz) betrug etwa 50 mm. Das gereinigte und getrocknete Röhrchen wird mit der Goldfüllung beschickt. Meixner und Kröcker (a. a. O.) verwenden dafür die voluminösen Rückstände früherer Goldbestimmungen, Hernler (a. a. O.) stellt die Füllung aus dünnem Golddraht her. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurde Gold in den verschiedensten Formen, wie zusammengeballte Goldfolie, in feine Streifen geschnittene und zusammengeballte Folie, mit Ferrosulfat gefälltes Gold, Rückstände von Goldbestimmungen und elektrolytisch vergoldetes Tressensilber als Füllung versucht. Gefälltes Gold und Rückstände von Goldbestimmungen führen infolge ihrer

krümeligen Beschaffenheit leicht zu Verlusten, bei der zusammengeballten Folie bleibt ein großer Teil ihrer Oberfläche unwirksam. Nach Art des Zigarettentabaks in feine Streifen geschnittene Folie, feiner Golddraht und vergoldetes Tressensilber haben sich ungefähr gleich gut bewährt und wurden seitdem immer in einer 17—18 mm langen, nicht zu lockeren Schicht angewendet. In einigen Fällen wurden Röhrchen mit einer Einschnürung (vgl. dazu Abb. 1, III b) versehen, die ein Verrutschen der Füllung verhindern sollte. Die gefüllten Röhrchen hatten ein Gewicht von 1,0—1,5 g.

Für diese Absorptionsröhrchen wurde noch eine passende Trocknungseinrichtung hergestellt, um das bei der Verbrennung organischer Verbindungen gebildete Wasser aus der Füllung zu entfernen. Sie besteht aus einem gewöhnlichen Chlorcalciumrohr von 20 mm Durchmesser und 15 cm Länge, das zwischen genügend festgestopften Watteschichten (keine Glaswolle wegen des dabei unvermeidlichen Glasstaubes!) gekörntes wasserfreies Chlorcalcium enthält. Das mit einem paraffinierten Korkstopfen verschlossene Ende trägt in dessen Bohrung ein Glasrohr vom äußeren Durchmesser des Absorptionsröhrchens, woran dieses mit einer kurzen Gummiverbindung angeschlossen werden kann. Während des Nichtgebrauches werden beide Enden dieses Trockenrohres mit passenden Schlauchkappen und kurzen Glasstäbchen verschlossen.

Für die Bestimmung wird am bequemsten der Platz der Mikro-Halogen- und Schwefelbestimmung gewählt, wobei Sauerstoffgasometer, Blasenzähler mit Schraubenquetschhahn und Verbrennungsgestell samt Brennern der für diese Bestimmungen dienenden Einrichtung ohne weiteres benutzt werden können. In der vollständigen Apparatur reihen sich in der Richtung des Gasstromes folgende Teile aneinander (vgl. auch die Abb. 1, V). Auf den Sauerstoffgasometer (3 Liter Inhalt, aus tubulierten Flaschen zusammengebaut) folgt der Blasenzähler (*BlZ*), der in der Bohrung eines mit einem Kork verschlossenen kleinen Standzylinders auf die erforderliche Höhe eingestellt werden kann. Der Blasenzähler ist mit einer Aufschwemmung von Natriumbicarbonat in Wasser gefüllt, sein Einleitungsrohr mündet darin mit einem Durchmesser von 4,0 mm. Mit dem Blasenzähler ist die konische Capillare im Gummistopfen des Verbrennungsrohres durch ein kurzes Schlauchstück verbunden, das den Schraubenquetschhahn (*Q*) zur Einstellung der erforderlichen Gasstromgeschwindigkeit trägt. Nun folgt das Verbrennungsrohr mit der geeigneten Füllung, über das im Be-

reiche des Langbrenners eine enganliegende, durch Drahtligaturen zusammengehaltene Drahtnetzrolle (*DrR*) von 170 mm Länge und im Bereiche des beweglichen Bunsenbrenners eine ebensolche von 40 mm Länge geschoben ist, und über dessen Schnabel das Absorptionsröhrchen mit der Goldfüllung steckt. Dessen verjüngter Ansatz ist mit einer kurzen Gummiverbindung an ein 5—6 cm langes Glasröhrchen angeschlossen, das fest in der Bohrung eines kleinen Korkes (*K*) sitzt. In dessen zylindrischem Mantel sind senkrecht zur Achse 2 Kerben angebracht, mit denen der Kork in die passende Gabel (*StG*) eines in seiner Höhe einstellbaren Stativchens eingesetzt werden kann. Durch diese Anordnung werden Absorptionsröhrchen und Schnabel des Verbrennungsrohres vom Zuge des Verbindungsschlauches entlastet, der nun weiter zur Mariotteschen Flasche (*MFl*) führt. Sie dient zur Einstellung des erforderlichen Unterdruckes während der Bestimmung und während des Trocknens und gibt an Hand der Menge des abgetropften Wassers gleichzeitig ein Maß für das durch das Absorptionsröhrchen hindurchgegangene Gasvolumen.

An die Beschreibung der apparativen Einrichtung muß nun noch eine kurze Schilderung ihrer Handhabung angeschlossen werden. Die Bestimmung beginnt mit dem Anheizen und Ausglühen des Verbrennungsrohres im Sauerstoffstrom. Währenddessen wird zunächst die Reinigung und das Ausglühen des Porzellanschiffchens für die Analysensubstanz vorgenommen und dann das Absorptionsröhrchen in der für die Absorptionsapparate zur Kohlenstoff–Wasserstoffbestimmung bekannten Weise feucht und trocken abgewischt, wobei auch das Innere des Röhrchens mit einem Wattewickel sorgfältig zu reinigen ist, der auf einem gerauhten Draht festgedreht wurde. Das gereinigte Röhrchen wird auf ein kleines Gestell aus Aluminiumdraht — nur auf zwei Punkten aufliegend — abgelegt und allseitig angehaucht, um etwaige elektrostatische Aufladungen zu beseitigen, die namentlich in der kalten Jahreszeit bei großer Trockenheit der Luft leicht auftreten und zu schweren Wägefehlern führen können. Nötigenfalls[1]) ist dieses leichte Anhauchen zu wiederholen. Sodann

[1]) Im Zweifelsfalle überzeuge man sich von der Beseitigung der Aufladung nach dem Vorschlage von D. F. Haymann [Industr. engin.

bleibt das Röhrchen zum Temperaturausgleich 12 Minuten in der Nähe der Waage liegen. Während dieser Wartezeit wird die Einwaage der Analysensubstanz vorgenommen. Die Substanz wird für die Quecksilberbestimmung in ein glasiertes Porzellanschiffchen (Berliner Porzellanmanufaktur) eingewogen, für welches ein annähernd gleich schweres — erforderlichenfalls etwas abgeschliffenes — ebensolches Schiffchen als Tara verwendet wird, oder eine solche aus Aluminiumdraht hergestellt wird. An der glatten als Handgriff dienenden Öse dieses Schiffchens gleiten die Pinzettenspitzen, namentlich bei festerem Zufassen leicht aus, wodurch dieses leicht umgeworfen wird. Diese Unsicherheit läßt sich durch Anschleifen von Flächen an der Ober- und Unterseite des Griffes mittels etwas auf einer Glasplatte angefeuchteten, feinkörnigen Karborundumpulvers leicht beheben. Die Einwaage der Substanz und die Wägungen des Goldröhrchens vor und nach der Bestimmung haben aus den bereits früher dargelegten Gründen unter peinlichster Beachtung aller dafür aufgestellten Grundsätze[2]) mit

Chem. Analyt. ed. Vol. 8, 343 (1936)] durch Annähern eines Hollundermarkkügelchens, das an einem dünnen Faden befestigt ist und bei noch vorhandener Ladung angezogen oder abgestoßen wird. Vgl. auch Sternberg, Mikrochemie 22, 197 (1937).

[2]) Vgl. hierzu: Pregl-Roth, Quantitative organ. Mikroanalyse, 4. Aufl. 1935; Friedr. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl. München 1926 und Mikrochem. Praktikum, 2. Aufl. München 1931; Schwarz-Bergkampf, Z. analyt. Chem. **69**, 32 (1926); Boëtius, Fehlerquellen bei der mikroanalyt. Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs nach der Methode von F. Pregl, Verlag Chemie, Berlin 1931; C. Weygand, Quantitative analyt. Mikromethoden der organ. Chemie, Leipzig, Akadem. Verlags-Ges. m. b. H. 1931; Jos. Lindner, Mikromaßanalyt. Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse, Verlag Chemie, Berlin 1935; A. Friedrich u. H. Sternberg, Mikrochemie, Molisch-Festschrift S. 118 (1936); H. Sternberg, Mikrochemie 22, 187 (1937). In diesem Zusammenhange sei ferner angedeutet, daß im hiesigen Institut für besonders feine Arbeiten stets eine Mikrowaage in möglichst fabrikneuem Zustande bereitgehalten wird. Bei sorgfältiger und sachgemäßer Behandlung bleiben die Schneiden auch bei starker Benutzung der Waage mindestens 6—8 Jahre einwandfrei. Sobald sich aber unregelmäßige Dämpfungen der Schwingungen und Verminderung der Empfindlichkeit durch entsprechendes Reinigen nicht beseitigen lassen und auf Abnützungserscheinungen hindeuten, wird die Waage zur Erneuerung des Schneidenschliffes eingesandt.

möglichster Genauigkeit zu erfolgen. Auf Nullpunktänderungen, schädliche Wärmeeinflüsse durch Beheizung, künstliche Beleuchtung und den Beobachter, sowie auf elektrostatische Aufladungen ist besonderes Augenmerk zu richten. Die Größe der Einwaage dürfte mit 3—6 mg richtig bemessen sein, es lassen sich aber bei sorgfältigem Arbeiten und einwandfreier Apparatur noch mit 2 mg Substanz tadellose Ergebnisse erzielen. Der Anfänger und weniger Geübte wird gut tun, sich an die obere Grenze zu halten und etwa 5—7 mg zu verwenden. Nach beendeter Einwaage der Substanz wird das neben der Waage ruhende Goldröhrchen mittels der Aluminiumdrahtgabel in die Waage gebracht, wenigstens 3 Minuten in der geschlossenen Waage belassen und dann gewogen. In der Wartezeit bis zur Wägung wird der Schnabel des Verbrennungsrohres durch leichtes Erwärmen von etwa verdichtetem Wasser befreit. Bei dieser Gelegenheit kommen auch Sublimatanflüge im Schnabel zum Vorschein, deren Auftreten eine Erschöpfung der Rohrfüllung andeuten. Bis dahin ist alles zur Durchführung der Bestimmung bereit. Das Verbrennungsrohr wird so befestigt, daß der Übergang in den Schnabel etwa 10 mm über das Verbrennungsgestell hinausragt. Nachdem die Heizung so eingestellt wurde, daß die Drahtnetzrolle eben gerade zu glühen beginnt, wird der Sauerstoffstrom auf eine Geschwindigkeit von etwa 3,3—3,6 ccm je Minute geregelt, geprüft durch das aus dem Hebel der Mariotteschen Flasche abtropfende Wasser. Dabei wird gleichzeitig die Zahl der Blasen im Blasenzähler während eines bestimmten Zeitabschnittes festgestellt, die bei der Bestimmung als Maß für die Gasstromgeschwindigkeit dient. Bei einem Durchmesser des Einleitungsrohres im Blasenzähler von 4,0 mm und den vorliegenden Druckverhältnissen entsprach eine Blasenfolge von 10 Blasen in 10 Sekunden der einzuhaltenden Stromgeschwindigkeit von 3,3 ccm in der Minute. Das gewogene Absorptionsröhrchen wird nun zunächst an die Gummiverbindung des Zwischenstückes mit dem Kork angeschlossen und dann so über den Schnabel geschoben, daß dessen Ende etwa 4—5 mm vom Beginn der Goldfüllung entfernt ist. Über das Absorptionsröhrchen wird im Bereiche der Goldfüllung in 4-facher Lage ein mit destilliertem Wasser angefeuchteter Baumwollflanell zur Kühlung so auf-

gelegt, daß die ersten 3—4 mm der Goldfüllung nicht mit bedeckt werden.

Nun wird das Porzellanschiffchen mit der Substanz und dicht dahinter das Diffusionsrohr in das Verbrennungsrohr eingeführt, dieses mit dem durchbohrten Gummistopfen verschlossen und in dessen Bohrung die konische, mit dem Blasenzähler verbundene Capillare eingeführt. Dann wird der Hebel der Mariotteschen Flasche so eingestellt, daß in dieser die Blasen in einer etwas rascheren Folge aufsteigen als im Blasenzähler. Dadurch werden die aus dem Schnabel des Verbrennungsrohres austretenden, mit Quecksilberdampf beladenen Gase innerhalb des Absorptionsröhrchens mit einer etwas größeren Stromgeschwindigkeit angesaugt und Quecksilberverluste mit Sicherheit vermieden. Aus diesem Grunde wurde auch der Spielraum zwischen dem Schnabel des Verbrennungsrohres und der lichten Weite des Goldröhrchens möglichst klein gewählt. Um die Blasen im Blasenzähler und in der Mariotteschen Flasche einigermaßen miteinander vergleichen zu können, achtet man bereits bei der Einrichtung der Apparatur darauf, daß die Einleitungsrohre in beiden annähernd gleichen Querschnitt haben. Bei der hier verwendeten Einrichtung wurde bei einer Blasenfolge von 10—11 Blasen in 10 Sekunden im Blasenzähler die Mariottesche Flasche auf eine solche von 13 bis 15 Blasen in gleicher Zeit eingestellt. Nun wird der Meßzylinder unter den Hebel der Mariotteschen Flasche gestellt, die Zeit notiert und mit der Verbrennung der Substanz begonnen. Zunächst wird im Schutze des kurzen Drahtnetzröllchens unter dem Diffusionsrohr angeheizt und der Brenner dann wie bei allen anderen mikroanalytischen Bestimmungen langsam gegen die Substanz vorgerückt, so daß nach etwa 10 Minuten der Langbrenner erreicht ist. Zeit und abgeflossenes Wasservolumen werden wieder notiert und nun das ganze Rohr, hinter dem Diffusionsrohr beginnend, in wiederum etwa 10 Min. mit dem beweglichen Bunsenbrenner noch ein zweites Mal durchgeglüht. Nach dieser Zeit hat sich mit Sicherheit alles Quecksilber im vordersten Teile des Verbrennungsrohres dicht hinter dem Schnabel gesammelt und muß nun in das Goldröhrchen übergetrieben werden. Das Übertreiben wird entweder mit einem der üblichen Mikrobrenner („Dackelbrenner“) vorgenommen, hier

wurde mit Vorteil ein für diesen Zweck besonders hergestellter, aus Glas geblasener kleiner Bunsenbrenner verwendet. Ein gleichzeitig als Handgriff dienendes, etwa 12 mm starkes Rohr geht an der einen Seite in den Schlauchstutzen für die Gasleitung über, das andere Ende trägt einen Glashahn und geht in den eigentlichen, rechtwinklig abgebogenen Bunsenbrenner über, der am offenen Ende eine Weite von etwa 4—5 mm hat, und leicht auf eine etwa 5 mm breite und 20 mm hohe Flamme eingestellt werden kann. Mit diesem Brenner kann man in bequemer Weise alle in Betracht kommenden Apparateteile seitlich vom Verbrennungsgestell her erreichen. Das Quecksilber wird nun in der Weise übergetrieben, daß zunächst der Übergang des Verbrennungsrohres in den Schnabel ganz dicht am Verbrennungsgestell mit der Flamme bestrichen wird. Nach kurzer Zeit kann man dabei ein Wandern des Quecksilberspiegels in den Schnabel beobachten. Dieser Spiegel wird nun durch vorsichtiges Erhitzen immer weiter vorgetrieben, wobei alle Teile des Schnabels bis an das Verbrennungsgestell heran immer wieder mit der Flamme bestrichen werden. Ist das Quecksilber im Absorptionsröhrchen angekommen, dann wird es restlos in die Goldfüllung hineingetrieben und deren vorderster Rand noch schwach erwärmt. Das vollständige Übertreiben des Quecksilbers in die Goldfüllung ist für die Gewichtskonstanz des Röhrchens bei der nachfolgenden Wägung von besonderer Wichtigkeit. Das Übertreiben erfordert eine Zeit von etwa 5 Minuten, der eine Abkühlungszeit von 3 Minuten folgt. Wieder werden Wasservolumen und Zeit notiert, die feuchte Flanellauflage vom Goldröhrchen entfernt, dieses vorsichtig vom Schnabel abgezogen, ohne jedoch seine Verbindung mit der Mariotteschen Flasche zu lösen. Das freigewordene vordere Ende dieses Goldröhrchens wird nun an die Gummiverbindung des genau passenden Ansatzes des beschriebenen Chlorcalcium-Trockenrohres angeschlossen und mittels der Mariotteschen Flasche mit einer Stromgeschwindigkeit von 4,5 bis 5,0 ccm in der Minute ein Volumen von 100 ccm trockner Luft hindurchgesaugt. Beim Beobachten der Goldfüllung mit bewaffnetem Auge wird man nach wenigen Minuten die Entfernung des kondensierten Wassers feststellen können. Diese Art des Trocknens hat gegenüber den bisher angewandten den großen

Vorteil, daß sie in viel kürzerer Zeit und ohne Quecksilberverluste durchzuführen ist. Der trockene Luftstrom, der die Goldfüllung in der gleichen Stromrichtung durchstreicht wie während der Bestimmung, nimmt die Feuchtigkeit rascher fort als beim ruhigen Liegen im Exsiccator und die Quecksilberdampfspuren, die dabei ebenfalls noch mitgeführt werden, werden von den letzten, noch vollkommen unbelasteten Teilen der Goldfüllung vollständig zurückgehalten.

Während des Trocknens der Goldfüllung wird das Porzellanschiffchen aus dem Verbrennungsrohr entfernt, auf dem Kupferblock im Exsiccator abgekühlt und zur Ermittelung eines etwaigen, mit unbewaffnetem Auge oft nicht erkennbaren Rückstandes zurückgewogen. Das Goldröhrchen wird nach beendetem Trocknen von seinen Verbindungen gelöst, wie vorher allseitig sorgfältig abgewischt, auf elektrostatische Ladungen geprüft, zum Temperaturausgleich neben der Wage belassen und schließlich gewogen. Bei der beschriebenen Anordnung und der geschilderten Arbeitsweise konnte auch nach 2—3-stündigen Wartezeiten eine Gewichtsänderung des quecksilberbeladenen Goldröhrchens nicht festgestellt werden. Bei einem Versuch mit einem Röhrchen, das in fünf nacheinander durchgeführten Bestimmungen insgesamt rund 25 mg Quecksilber aufgenommen hatte, konnte in einer Wartezeit von 138 Stunden eine Gewichtsabnahme von 0,036 mg festgestellt werden; auf die einzelne Stunde entfiel mithin ein Gewichtsverlust von 0,00025 mg.

Demnach können die Goldröhrchen bei unmittelbar aneinander anschließenden Bestimmungen mehrmals benutzt werden, ohne daß dadurch die Genauigkeit der Bestimmung in Gefahr kommt. Bei längeren Ruhepausen zwischen den einzelnen Bestimmungen muß dagegen mit einer Verteilung des aufgenommenen Quecksilbers auf die gesamte Goldfüllung gerechnet werden, so daß in diesem Falle das Austreiben des Quecksilbers durch Erhitzen vor jeder neuen Bestimmung ratsam erscheint. Man treibt dabei aber das Quecksilber — und wenn es sich nur um wenige Milligramme handelt — nicht einfach in die Luft des Arbeitsraumes, sondern durch Erhitzen zunächst nur in den vorderen, leeren Teil des Röhrchens und taucht diesen nach Erkalten in etwas Salpetersäure (1:1), wodurch der Metallspiegel sofort gelöst wird. Nach abermaligem Eintauchen in

Wasser wird schließlich mit einem Wattewickel gereinigt und getrocknet. Dann wird an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und zunächst ohne zu saugen die Goldfüllung zur Rotglut erhitzt. Sofort nach Entfernung der Flamme wird die Pumpe angestellt und die letzten Reste des Quecksilbers abgesaugt. Gleichzeitiges Saugen während des Erhitzens zur Rotglut ist der dadurch bedingten Goldverluste wegen zu vermeiden.

Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Quecksilberverbindungen wird man unter Verwendung der hierfür mitgeteilten Rohrfüllung und unter Ersatz des Sauerstoffs durch Kohlendioxyd in sonst entsprechender Weise zu verfahren haben. Bemerkenswert dabei ist, daß das Porzellanschiffchen nach stattgefundener Zersetzung der organischen Substanz auch im Kohlendioxydstrome — offenbar unter primärer Bildung von Kohlenoxyd — wieder vollkommen weiß brennt, so daß auch in diesem Falle etwaige unverbrennliche Rückstände berücksichtigt werden können.

Das von F. Hernler (a. a. O.) mitgeteilte Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Stickstoff und Quecksilber in organischen Verbindungen wird sich unter sinngemäßer Angleichung der Rohrfüllung an die hier beschriebene auch für brom- und jodhaltige Verbindungen verwenden lassen.

Die erforderlichen Glasteile liefert nach meinen Angaben die Glasbläserei Rob. Goetzes Nachfolger Paul Weigand, Dresden-A. 24, Langemarckstr. 66.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung (Abteilungsleiter: Dozent Dr. Th. Wagner-Jauregg) des Forschungsinstitutes für Chemotherapie zu Frankfurt a. M. (Direktor: Geh. Med.-Rat Prof. Dr. R. Otto)

Über die präparative Darstellung der Crotylhalogenide

Von **Robert Voigt**

(Eingegangen am 11. Oktober 1938)

Nach Angaben der Literatur scheint die Darstellung des Crotylbromids $CH_3.CH{:}CH.CH_2.Br$ im Laboratorium allgemein nur durch Veresterung des Crotylalkohols mit Bromwasserstoffsäure gebräuchlich zu sein[1]). Die Darstellung des Crotylalkohols durch Reduktion des Crotonaldehyds ist aber präparativ nicht einfach und nur mit schlechter Ausbeute durchführbar[2]). Dadurch ist auch die Zugänglichkeit des Crotylbromids über den Weg des Crotylalkohols erschwert.[2a])

---

[1]) Z. B. stellen E. Schmidt, F. Hitzler u. E. Lahde, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1933 (1938), das Crotylbromid nach Charon, Ann. de chim. (7) **17**, 232 (1899), durch Veresterung des Crotylalkohols mit Bromwasserstoffsäure dar.

[2]) Nach dem Verfahren von Meerwein u. Mitarb. [J. prakt. Chem. **147**, 223 (1937)] der Reduktion von Crotonaldehyd mit Magnesiumspänen in äthylalkoholischer Lösung, erhielten wir den Crotylalkohol in einer Ausbeute von rund 10%. — Ebenso konnten R. Kuhn u. Ch. Grundmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2271 (1936), den Crotylalkohol nach diesem Verfahren nur in einer Ausbeute von 10—20% darstellen. — Das Verfahren von Young, Hartung und Crossley, J. Amer. chem. Soc. **58**, 100 (1936), die Reduktion von Crotonaldehyd mit Aluminiumspänen in Isopropylalkohol, lieferte uns den Crotylalkohol bei mehreren Versuchen nur in einer Ausbeute von rund 36%, während die Autoren ungefähr 60% Ausbeute angeben.

[2a]) So schreiben J. v. Braun u. C. Kurtz, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1229 (1937), „Die Bereitung größerer Mengen des an sich sehr reaktionsfähigen Crotonylbromides $CH_3.CH{:}CH.CH_2.Br$ ist zu umständlich."

Das Crotylbromid müßte auch durch 1,4-Addition von Bromwasserstoffsäure an Butadien erhältlich sein:

$$CH_2:CH.CH:CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3.CH:CH.CH_2.Br.$$

In der Tat beschreiben Newman und Rydon[3]) die Bildung von Crotylbromid beim Einleiten von gasförmigem Butadien in ein heißes Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Für präparative Zwecke ist diese Methode aber wenig geeignet, da das Butadien durch die heiße Reaktionsmischung zum größten Teil unverändert hindurchdestilliert, teilweise in Nebenreaktionen, z. B. Polymerisationsvorgängen, Addition von 2 Molekülen Bromwasserstoff usw., verbraucht wird und nur in sehr schlechter Ausbeute die Crotylbromidfraktion ergibt.

In einem Patent der I. G. Farbenindustrie A.-G. wird die Darstellung von Crotylbromid durch Einleiten von gasförmigem Butadien in Eisessig–Bromwasserstoffsäure beschrieben[4]). Da uns zu Beginn unserer Versuche dieses Patent nicht bekannt war, arbeiteten wir ein Verfahren der Addition von Bromwasserstoffsäure an Butadien aus und erweiterten es auch auf die Darstellung von Crotyljodid und Crotylchlorid. Durch Einleiten von gasförmigem Butadien in wäßrige Bromwasserstoffsäure bei einer Temperatur von 20—30° unter Rühren konnten wir in einer Ausbeute von ungefähr 82% (berechnet auf absorbiertes Butadien) die Crotylbromidfraktion isolieren. Analog stellten wir mittels wäßriger Jodwasserstoffsäure das Crotyljodid und mit wäßriger Chlorwasserstoffsäure das Crotylchlorid her. Eine Erhöhung der Temperatur brachte eine starke Ausbeuteverminderung durch Bildung harzartiger Produkte mit sich. Bei dem Crotylchlorid empfiehlt es sich, bei einer Temperatur von 0—10° zu arbeiten und als Katalysatoren wenige Zentigramme von Eisen-II-chlorid, Eisen-III-chlorid, Quecksilber-I-chlorid und Quecksilber-II-chlorid zuzugeben.

S. N. Ganguly[5]) gibt an, daß bei der Addition von Brom-

---

[3]) L. W. J. Newman u. H. N. Rydon, J. chem. Soc. London **1936**, I, 261.

[4]) F. P. 653338 vom 23. 4. 1928 der I. G. Farbenindustrie A.-G., C. **1929**, I, 3141.

[5]) C. **1937**, I, 2952.

wasserstoff an Butadien nur 1-Brom-buten-(2), $CH_3.CH:CH.CH_2Br$ ($\Delta\beta$-Crotylbromid) gebildet wird. Nach Untersuchungen von Newman und Rydon[3]) besteht das beim Durchleiten von Butadien durch ein heißes Gemisch von Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure erhaltene Reaktionsprodukt aus einem Gemisch von $\Delta\beta$-Crotylbromid, $CH_3.CH:CH.CH_2Br$ und $\Delta\gamma$-Crotylbromid, $CH_2:CH.CH_2.CH_2Br$, in dem die $\Delta\beta$-Verbindung zu ungefähr 89% und die $\Delta\gamma$-Verbindung zu etwa 11% vorliegen soll[6]). Newman und Rydon stellten aus jeder dieser beiden Verbindungen den 1,3,5-Dinitrobenzoesäureester dar. Sie fanden, daß der Ester der reinen $\Delta\beta$-Verbindung bei 51° und der Ester der reinen $\Delta\gamma$-Verbindung bei 59° schmilzt. Analog synthetisierten wir den 1,3,5-Dinitrobenzoesäurester des nach unserem Butadienverfahren dargestellten Crotylbromides und den gleichen Ester eines nach Charon[7]) aus Crotylalkohol gewonnenen Crotylbromids. Wir stellten für beide Ester nach Umkrystallisation den gleichen Schmelzpunkt von 54° fest. Hieraus ergibt sich, daß in den beiden nach verschiedenen Verfahren dargestellten Crotylbromiden offenbar das gleiche Isomerengemisch vorliegt.

Der Hinweis auf das geschilderte Verfahren erscheint uns gerechtfertigt, da die Darstellung des Crotylbromids verschiedentlich über den schwierigen Weg des Crotylalkohols beschrieben wurde und die einfache Addition von Bromwasserstoffsäure an Butadien nicht allgemein bekannt sein dürfte.

1. Crotylbromid aus Butadien. Ein 500 ccm-Dreihalsrundkolben wird mit einem Jenaer KPG-Rührer versehen, weiterhin mit einem bis auf den Boden des Kolbens reichenden Gaseinleitungsrohr und schließlich mit einem Gasableitungsrohr, das in einem Langhalskolben endet, der mit Kohlensäureschnee–Äther–Kältemischung gekühlt wird. Den Dreihalskolben beschickt man mit 200 g 66%-iger, wäßriger Bromwasserstoffsäure und leitet bei einer Temperatur von 30° gas-

[6]) Wahrscheinlich ist darin auch α-Methyl-allylbromid [2-Brom-buten-(3)], $CH_2:CH—CH(Br).CH_3$ enthalten; vgl. dazu auch: W. G. Young u. J. F. Lane, J. Amer. chem. Soc. 59, 2051 (1937). Bezüglich der Reaktionslenkung durch Zusatz von Peroxyden vgl. M. G. Kharasch, E. T. Margolis u. F. R. Mago, C. 1937, I, 4921.

[7]) Charon, Ann. de chim. (7) 17, 232 (1899).

förmiges Butadien unter Rühren ein. Das gebildete Crotylbromid scheidet sich als leicht bewegliche Schicht oben ab. Das nicht umgesetzte Butadien kondensiert sich in dem gekühlten Langhalskolben und wird für weitere Versuche benutzt. Nach 5-stündigem Rühren wird das Einleiten unterbrochen und noch 1 Stunde weiter gerührt. Die Gewichtszunahme des Reaktionsgefäßes beträgt ca. 47 g. Hierauf trennt man die obere Schicht ab, wäscht neutral, trocknet über Calciumchlorid und fraktioniert. Bei 30—60° gehen aus dem Gemisch noch 7 g gelöstes Butadien fort, das durch Kondensation mit Kohlensäureschnee–Äther–Kältemischung für weitere Versuche zurückgewonnen werden kann. Siedepunkt des Crotylbromids 101—104°. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch, die sich bei längerem Stehen an der Luft dunkel färbt. Ausbeute 81,5 g (81,5 % d. Th. berechnet auf in Reaktion getretenes Butadien).

C_4H_7Br (135)	Ber. C 35,60	H 5,24	Br 59,20
	Gef. „ 35,65, 35,56	„ 5,47, 5,44	„ 59,21

2. Crotyljodid aus Butadien. Die in Versuch 1 beschriebene Apparatur wird mit 95 g jodfreier Jodwasserstoffsäure (57 %-ig) beschickt und 5 Stunden Butadien bei +20° eingeleitet. Es werden 8 g Butadien absorbiert. Nach beendetem Einleiten trennt man die Flüssigkeitsschichten und wäscht die obere Schicht zuerst mit schwacher Thiosulfatlösung zur Entfernung freien Jods und dann mit Wasser. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat und Filtrieren ergab die Destillation 8 g braun gefärbtes Crotyljodid vom $Sdp._{12\,mm} = 35°$ (52 % d. Th. ber. auf absorbiertes Butadien).

3. Crotylchlorid aus Butadien. In die bei Versuch 1 beschriebene Apparatur kommen 200 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19). Hierzu gibt man als Katalysatoren je $^1/_2$ g Eisen-II-chlorid, Eisen-III-chlorid, Quecksilber-I-chlorid und Quecksilber-II-chlorid. Die Temperatur hält man bei 0—10° und leitet für 2 Stunden Butadien ein. Es werden 7 g Butadien absorbiert. Die beiden Schichten werden getrennt, die obere gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und nach dem Filtrieren destilliert. Sdp. 76—78°, Ausbeute 6 g, klare, farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch (52 % d. Th.).

4. 1,3,5-Dinitrobenzoesäure-crotylester. Es wurden zwei Ester dargestellt:

a) Ein Ester mit Crotylbromid aus Crotylalkohol.

b) Ein Ester mit Crotylbromid aus Butadien.

Die Veresterung führten wir nach Newman und Rydon[3]) durch. 4,5 g Silbersalz der 1,3,5-Dinitrobenzoesäure (1 Mol) werden mit 3,8 g Crotylbromid (2 Mol) in 50 ccm abs. Äther versetzt und 2 Stunden gekocht. Hierauf filtriert man vom Silberbromid ab, wäscht mit $^1/_2$ n-Natronlauge und dann mit Wasser. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat, Filtrieren und Abdampfen des Lösungsmittels krystallisiert man den Ester aus Äthanol um.

a) Ester mit Crotylbromid aus Crotylalkohol. Schmelzpunkt nach 4-maligem Umkrystallisieren 54°.

6,610, 6,085 mg Subst.: 0,616, 0,559 ccm N_2 (23°, 751 mm).

$C_{11}H_{10}O_6N_2$ (266,1) Ber. N 10,51 Gef. N 10,62, 10,47

b) Ester mit Crotylbromid aus Butadien. Schmelzpunkt nach 4-maligem Umkrystallisieren 54°.

5,240, 5,475 mg Subst.: 0,481 (23°, 751 mm), 0,499 (22°, 750 mm) ccm N_2.

$C_{11}H_{10}O_6N_2$ (266,1) Ber. N 10,51 Gef. N 10,46, 10,41

Die Identität der nach den beiden Verfahren dargestellten Crotylbromide bewies auch der Mischschmelzpunkt, der ebenfalls bei 54° lag.

Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen und Werk Höchst a. M., danken wir für Überlassung einer Stahlflasche mit Butadien.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

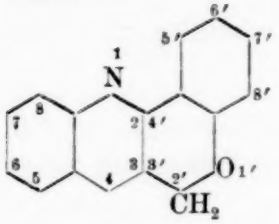
Chromenochinoline und Chromenobenzopyryliumsalze

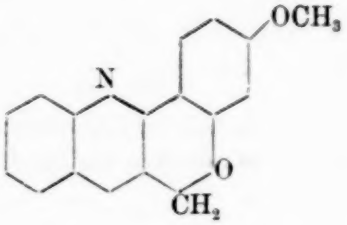
Von **Paul Pfeiffer** und **Georg von Bank**

(Eingegangen am 15. November 1938)

Im folgenden soll über einige neue heterocyclische Verbindungen mit orthokondensierten Heteroringen berichtet werden, die sich durch schöne Fluorescenzen auszeichnen.

Läßt man auf Chromanon in alkalischer Lösung o-Aminobenzaldehyd einwirken, so bildet sich in durchsichtiger Reaktion, indem die beiden Komponenten im molekularen Verhältnis 1:1 unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser miteinander reagieren, direkt das gesuchte Chromeno-4′,3′:2,3-chinolin der Formel I:

I 

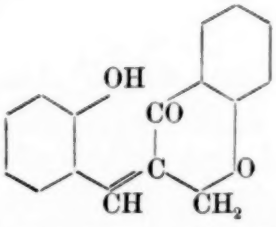
II 

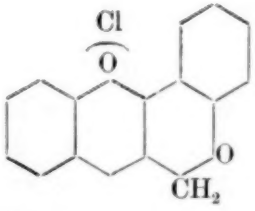
Die Verbindung bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 121,5°, die sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz lösen. Die Salze der Base, von denen das Hydrochlorid, das Perchlorat und das saure Sulfat analysiert wurden, sind durchweg gelb gefärbt und gut krystallisiert.

Außer dem Chromenochinolin selbst wurden noch sein 7′-Methoxyderivat (II) und sein 7′-Oxyderivat synthetisiert. Die Salze dieser Basen sind ebenfalls gelb gefärbt und zeichnen sich in Lösung durch schöne grüne Fluorescenz aus.

Nahe verwandt mit dem Chromenochinolin sind die Chromeno-4′,3′:2,3-benzopyryliumsalze.

Zur Darstellung des Grundkörpers der Reihe leitet man in die methylalkoholische Lösung von Chromanon und Salicylaldehyd Chlorwasserstoff ein. Es bildet sich dann zunächst das Salicylalchromanon III, welches mit Chlorwasserstoff unter Wasserabspaltung und Ringschluß in das Pyryliumsalz IV übergeht.

III 

IV 

Von den Salzen der Chromenopyryliumbase zeichnet sich das Perchlorat durch besonders gute Krystallisationsfähigkeit aus; es bildet ziegelrote Nadeln. Die Lösungen der Salze in konz. Schwefelsäure sind hell-orangefarben und zeigen gelbgrüne Fluorescenz. Die Salze der 7′-Methoxychromenopyryliumbase verhalten sich ganz gleich.

Versuchsteil

1. Chromenochinolin

Grundkörper. Man gibt zu einer Lösung von 1,5 g Chromanon und 1,2 g o-Aminobenzaldehyd in 15 ccm Methanol in der Kälte 3 ccm 2 n-Natronlauge. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Kondensationsproduktes. Man läßt über Nacht stehen und filtriert den Niederschlag ab. Ausbeute an Rohprodukt 1,7 g. Aus Benzol oder aus Methanol umkrystallisiert: farblose Nadeln vom Schmp. 121,5°. Leicht löslich in Eisessig zu einer gelben, grün fluorescierenden Lösung. Auch löslich in Benzol, Methyl- und Äthylalkohol. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, die nach etwa einer Viertelstunde in Blau übergeht. Der Ablauf fluoresciert von Anfang an blau.

5,036 mg Subst.: 15,220 mg CO_2, 2,14 mg H_2O. — 9,838 mg Subst.: 0,534 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{16}H_{11}ON$	Ber. C 82,40	H 4,73	N 6,01
	Gef. „ 82,42	„ 4,75	„ 6,26

Perchlorat. Man gibt zu einer Lösung von 0,2 g Chromenochinolin in Eisessig einige Tropfen 70%-iger wäßriger Überchlorsäure. Es fällt dann in fast quantitativer Ausbeute ein gelber Niederschlag aus, der aus Methanol umkrystallisiert wird. Das Perchlorat bildet große, gelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen in der Flamme explosionsartig zersetzen. Das Salz färbt sich bei etwa 260° dunkel und schmilzt bei 280—281° zu einer dunkel-rotbraunen Flüssigkeit.

69,8 mg Subst.: 31,2 mg AgCl.

$C_{16}H_{11}ON, HClO_4$ Ber. Cl 10,63 Gef. Cl 11,06

Saures Sulfat. Aus einer Lösung von 0,5 g Chromenochinolin in Methanol scheiden sich nach Zusatz von einigen Tropfen 30%-iger Schwefelsäure nach einigen Sekunden gelbe Nädelchen des sauren Sulfats aus. Aus Methylalkohol umkrystallisiert bildet das Salz hell-orangefarbene Krystalle, die beim Zerkleinern eine gelbe Farbe annehmen. Das Salz ist in Wasser schwer löslich und wird beim Kochen mit Wasser hydrolysiert; es besitzt keinen Schmelzpunkt. Ausbeute 0,6 g.

0,1286 g Subst.: 0,0901 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{11}ON, H_2SO_4$ Ber. H_2SO_4 29,61 Gef. H_2SO_4 29,44

Chlorid. Man leitet in die Lösung des Chromenochinolins in Äther Chlorwasserstoff ein. Das Chlorid fällt sofort als zitronengelber, krystallinischer Niederschlag aus. Sehr leicht löslich in Alkohol, aus welchem das Salz in gelben Nadeln krystallisiert, die bei 237° u. Zers. zu einer dunkel-orangefarbenen Flüssigkeit schmelzen. Die Lösungen des Chlorids sind gelb gefärbt und zeigen grüne Fluorescenz.

55,6 mg Subst.: 29,6 mg AgCl.

$C_{16}H_{11}ON, HCl$ Ber. Cl 13,16 Gef. Cl 13,17

Oxydation des Chromenochinolins. Man löst 0,5 g Chromenochinolin in 15 ccm 2 n-Salzsäure, gibt in der Wärme 15 ccm 30%-iges Wasserstoffsuperoxyd hinzu und erhitzt 1 Stunde zum Sieden. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung einer hellbraunen Substanz, die mehrfach aus Ligroin umkrystallisiert wird. Das reine Oxydationsprodukt bildet farblose Nadeln vom Schmp. 259°, die sich leicht in heißen Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Äther lösen,

aber unlöslich in Wasser, Säuren und Alkali sind. Ausbeute an Rohprodukt 0,35 g.

Die Analyse der Verbindung stimmt am besten auf die Formel $C_{16}H_9O_4N$.

4,827, 4,487 mg Subst.: 12,260, 11,245 mg CO_2, 1,29, 1,22 mg H_2O. — 5,106 mg Subst.: 0,234 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N$	Ber. C 68,82	H 3,24	N 5,02
	Gef. „ 69,27, 68,35	„ 2,99, 3,04	„ 5,32

2. 7′-Methoxy-chromenochinolin

Grundkörper. Man gibt zu einer Lösung von 0,8 g 7-Methoxychromanon und 0,6 g o-Aminobenzaldehyd in Methanol 10 ccm einer 10%-igen Natriummethylatlösung und kocht $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser und krystallisiert das ausgeschiedene Kondensationsprodukt (Ausbeute 1 g) aus Methanol um. Farblose, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln vom Schmp. 118—119°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol und Wasser. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (Ablauf blaugrüne Fluorescenz). Nach etwa 5 Minuten ist die Fluorescenzfarbe blau; auch der Ablauf fluoresciert dann intensiv blau.

5,086 mg Subst.: 14,455 mg CO_2, 2,32 mg H_2O. — 5,84 mg Subst.: 0,28 ccm N (25°, 754 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$	Ber. C 77,56	H 4,96	N 5,32
	Gef. „ 77,50	„ 5,10	„ 5,44

Perchlorat. Man gibt zu einer Lösung von 0,2 g 7′-Methoxy-chromenochinolin in 2 ccm Eisessig eine mit Essigsäureanhydrid versetzte Lösung von 70%-iger wäßriger Überchlorsäure. Es fällt dann in einer Ausbeute von 0,22 g ein hellorangefarbener Niederschlag aus, der aus Methanol umkrystallisiert wird. Das Perchlorat bildet so orangerote Nadeln, die beim Verreiben ein hellgelbes Pulver geben. In Form hellgelber Krystalle wird das Salz durch Zusatz von Äther zu seiner alkoholischen Lösung erhalten, falls man für schnelles Ausscheiden sorgt. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, etwas schwerer löslich in Alkohol. In der Flamme verpufft es explosionsartig; bei 270° beginnt es zu sintern und sich dunkel zu färben.

74,2 mg Subst.: 29,3 mg AgCl.

$C_{17}H_{13}O_2N, HClO_4$ Ber. Cl 9,76 Gef. Cl 9,77

Nitrat. Löst man das salzsaure Salz der Reihe in Methanol und gibt einige Tropfen verd. Salpetersäure hinzu, so fällt das Nitrat in gelben Nadeln aus, die einen gelbgrünen Oberflächenglanz besitzen. Ausbeute an Rohprodukt 75% d. Th. Aus Methanol umkrystallisiert: Gelbe Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Ziemlich schwer löslich in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol. Das Salz schmilzt bei 173° u. Zers. zu einer orangefarbenen Flüssigkeit.

4,852 mg Subst.: 0,348 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N, HNO_3$ Ber. N 8,75 Gef. N 8,28

Chlorid. Man leitet in die Lösung von 0,2 g 7′-Methoxychromenochinolin in Äther Chlorwasserstoff ein. Es fällt ein zitronengelbes Pulver aus (Ausbeute quantitativ), welches aus Methanol umkrystallisiert wird. Zitronengelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, deren Lösung in Wasser schön grün fluoresciert. Das Salz schmilzt bei 232° unter Gasentwicklung zu einer roten Flüssigkeit.

63,61 mg Subst.: 30,84 mg AgCl.

$C_{17}H_{13}O_2N, HCl$ Ber. Cl 11,84 Gef. Cl 11,99

3. 7′-Oxy-chromenochinolin

Grundkörper. Man versetzt eine Lösung von 1 g 7-Oxychromanon und 0,85 g o-Amino-benzaldehyd in 20 ccm Methanol mit 10 ccm einer 10%-igen Natriummethylatlösung. Die zunächst fast farblose Lösung färbt sich sofort tiefrot; man erhitzt sie noch etwa 1 Stunde lang unter Rückfluß auf dem Wasserbad, versetzt sie dann mit Wasser und leitet Kohlendioxyd ein. Es fällt ein graubrauner Niederschlag aus, der zur Reinigung in Benzol gelöst und dann aus der filtrierten Lösung mit Ligroin wieder ausgefällt wird. Gelbes Pulver, welches nach mehrmaligem Umfällen bei 145° sintert und bei 160° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, die nach kurzer Zeit in Blau übergeht.

7,092 mg Subst.: 0,356 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{16}H_{11}O_2N$ Ber. N 5,62 Gef. N 5,84

Perchlorat. Man versetzt das rohe Amin mit einer Lösung von 70%-iger wäßriger Überchlorsäure in Essigsäureanhydrid. Es fällt dann das Perchlorat in gelben Nädelchen aus. Aus Methanol umkrystallisiert: Hell-orangefarbene Nadeln, die bei 290° zu einer braunen Masse zusammensintern und bei 295° zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmelzen. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Eisessig, ziemlich gut löslich in heißem Methanol. Konz. Schwefelsäure löst gelb mit blaugrüner Fluorescenz.

83,6 mg Subst.: 34,0 mg AgCl.
$C_{16}H_{11}O_2N, HClO_4$ Ber. Cl 10,15 Gef. Cl 10,06

4. Chromeno-benzopyryliumsalze

Perchlorat. Man löst 1 g Chromanon und 0,8 g Salicylaldehyd in wenig Methanol und leitet in die Lösung bei 0° Chlorwasserstoff ein. Die Lösung färbt sich dabei intensiv rot. Nach 2 Stunden versetzt man mit Wasser, filtriert von einer geringen Menge eines amorphen Produktes ab und gibt etwa 2 ccm 70%-iger wäßriger Überchlorsäure hinzu. Das Perchlorat krystallisiert dann allmählich in dunkelroten Nadeln aus. Es wird abfiltriert, 2-mal mit Wasser nachgewaschen und über festem Kali im Vakuumexsiccator getrocknet. Bei zu langem Waschen mit Wasser tritt Hydrolyse ein; die Chlorwerte werden zu niedrig. Beim Versuch, das Salz aus Methanol umzukrystallisieren, trat Oxydation ein; es bildete sich ein schmutzig-brauner Niederschlag und die zunächst rote Lösung färbte sich tiefgrün.

91,2 mg Subst.: 38,3 mg AgCl.
$[C_{16}H_{11}O_2]ClO_4$ Ber. Cl 10,60 Gef. Cl 10,40

Chloroplateat. Man versetzt die wäßrige Lösung des rohen Chlorids der Reihe mit einer wäßrigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure. Das Chloroplateat fällt dann sofort als dunkelrotes Pulver aus, das abfiltriert und mehrmals schnell mit Wasser ausgewaschen wird. Trocknen der Substanz im Vakuumexsiccator.

Bei etwa 200° geht das Salz in eine zähe, schwarze Masse über, die auch bei höherer Temperatur nicht schmilzt.

9,924 mg Subst.: 2,228 mg Pt.
$[C_{16}H_{11}O_2]_2PtCl_6$ Ber. Pt 22,22 Gef. Pt 22,44

5. 7′-Methoxy-chromeno-benzopyryliumsalze

Perchlorat. Man leitet in die Lösung von 1 g 7-Methoxychromanon und 0,85 g Salicylaldehyd in Methanol bei 0° Chlorwasserstoff ein. Die Lösung färbt sich bald intensiv rot. Nach einigen Stunden versetzt man mit Wasser, filtriert ab und gibt zum hellroten Filtrat 70%-ige wäßrige Überchlorsäure. Es entsteht in einer Ausbeute von 1,3 g ein ziegelroter Niederschlag, der aus heißem Methanol umkrystallisiert wird. Karminrote Krystalle, die bei 210° zusammensintern und bei 232° unter starker Zersetzung zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmelzen. In konz. Schwefelsäure löst sich das Salz mit helloranger Farbe und grüner Fluorescenz. Die Ablauffarbe ist ebenfalls hellorange und besitzt sehr starke grüne Fluorescenz.

4,870 mg Subst.: 9,985 mg CO_2, 1,66 mg H_2O. — 105,1 mg Subst.: 41,7 mg AgCl.

$[C_{17}H_{13}O_3]ClO_4$	Ber.	C 55,97	H 3,59	Cl 9,73
	Gef.	„ 55,92	„ 3,81	„ 9,82

Chloroplateat. Man versetzt die wäßrige Lösung des rohen Chlorids der Reihe mit einer wäßrigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure. Es fällt ein ziegelrotes Pulver aus, das in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Benzol fast unlöslich ist, sich aber etwas in viel heißem Nitromethan und heißem Nitrobenzol löst. Das Salz ließ sich nicht umkrystallisieren. Es wurde vor der Analyse bis zum farblosen Ablauf der Waschflüssigkeit mit Wasser gewaschen und dann bei 100° i. V. getrocknet.

Bei 220° färbt sich die Substanz schwarz; sie ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

10,070 mg Subst.: 2,094 mg Pt.

$[C_{17}H_{13}O_3]_2PtCl_6$	Ber.	Pt 20,81	Gef. Pt 20,80

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

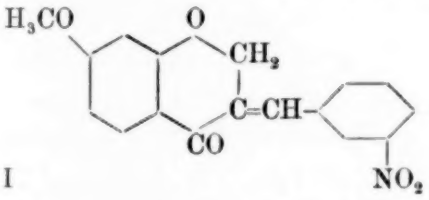
Aminobenzal-chromanone

Von **Paul Pfeiffer** und **Georg von Bank**

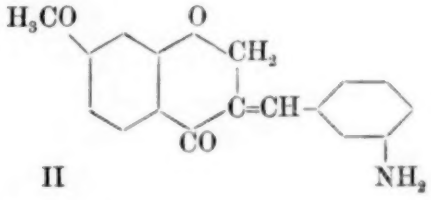
(Eingegangen am 15. November 1938)

In der vorliegenden Arbeit werden einige Aminobenzal-chromanone beschrieben. Aus ihnen sollen stickstoffhaltige Derivate des Chromindans, des Grundkörpers des Brasilins und Hämatoxylins, dargestellt werden, da es nicht ausgeschlossen ist, daß in den Pflanzen außer den stickstofffreien auch stickstoffhaltige Verbindungen der Chromindanreihe vorkommen, haben doch Willstätter und Schudel[1]) 1918 Anthocyanidine mit aminartig gebundenem Stickstoff isoliert; A. M. Robinson und R. Robinson[2]) konnten später solche Verbindungen synthetisch aufbauen.

Ein m-Aminoderivat des 7-Methoxybenzal-chromanons von der Formel II erhält man leicht durch Reduktion des entsprechenden Nitrokörpers I, der seinerseits aus 7-Methoxychromanon und m-Nitrobenzaldehyd zugänglich ist.



I



II

Der Nitrokörper bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 147—148°, das Amin farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 106°, die sich in konz. Schwefelsäure farblos mit ganz

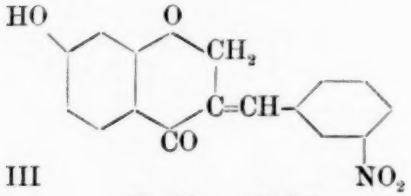
---

[1]) Schudel, Diss. Zürich 1918.

[2]) J. chem. Soc. London **1932**, 1439; **1933**, 25; vgl. auch J. S. Buck u. J. M. Heilbron, ebenda **1923**, 1395.

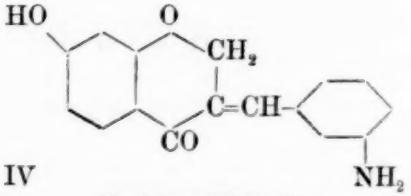
schwach blaugrüner Fluorescenz lösen. Näher charakterisiert wurde das Amin durch sein Benzoylderivat vom Schmp. 165°.

Die entsprechenden Oxykörper III und IV sind ebenfalls leicht zu erhalten. Das Acetylderivat des Nitrokörpers zeigt den Schmp. 138,5°.



III

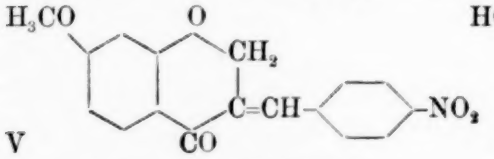
Farblose Nadeln;
Schmp. 242,5°



IV

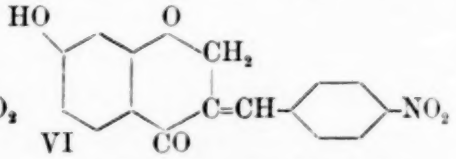
Farblose Blättchen;
Schmp. 241,5°

Wir beschreiben dann noch die Nitrokörper V und VI, bei denen die Nitrogruppe statt in m- in p-Stellung steht:



V

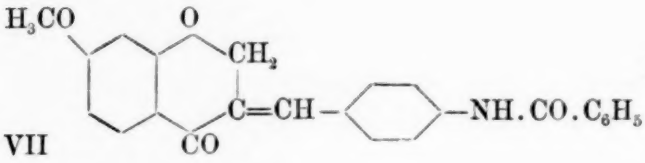
Schwach gelbe Nadeln;
Schmp. 174—175°



VI

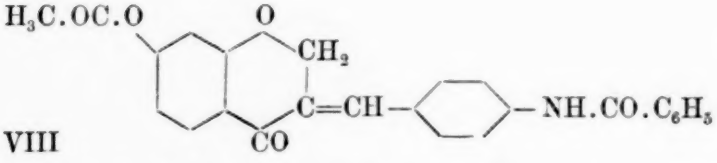
Schwach gelbe Krystalle;
Schmp. 211°

Ihnen schließen sich die beiden p-Benzoylaminokörper VII und VIII an:



VII

Hellbraune Blättchen;
Schmp. 209°



VIII

Schwach gelbe Nadeln;
Schmp. 205°

Sie sind deshalb besonders interessant, weil sie mit konz. Schwefelsäure ausgesprochene Halochromie zeigen. Der erstere Körper löst sich in konz. Schwefelsäure blutrot, der letztere orangefarben. Die weiter oben erwähnten freien Amine zeigen, wie zu erwarten war, keine Halochromie; sie lösen sich in konz. Schwefelsäure farblos auf.

Versuchsteil

A. Metareihe

1. 7-Methoxy-3′-nitro-benzalchromanon

Zur Darstellung des 7-Methoxychromanons vgl. vor allem A. Tschitschibabin und I. Nikitin (C. **1912**, I, 1022) und P. Pfeiffer und H. Oberlin [Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 208 (1924)].

Man versetzt eine Lösung von 2 g 7-Methoxychromanon und 1 g Nitrobenzaldehyd in wenig Methanol mit 20 ccm einer 10%igen Lösung von Natriummethylat und erhitzt etwa $^1/_2$ Stde. lang auf dem Wasserbad zum Sieden. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung schwach gelb gefärbter Nadeln die am nächsten Tag abfiltriert werden. Ausbeute 1,9 g. Aus heißem Methanol oder Essigsäureanhydrid umkrystallisiert: Farblose, verfilzte Nädelchen, die bei 147—148° schmelzen. Leicht löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Benzol. Konz. Schwefelsäure löst mit hellgelber Farbe und hellgelbem Ablauf.

6,956 mg Subst.: 0,270 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{17}H_{13}O_5N$ Ber. N 4,50 Gef. N 4,45

2. 7-Methoxy-3′-amino-benzalchromanon

Freies Amin. Man löst 7-Methoxy-3′-nitro-benzalchromanon unter Erwärmen in so viel Eisessig, daß eine bei etwa 40° gesättigte Lösung entsteht, versetzt mit der 3-fachen Gewichtsmenge Zinnchlorür und leitet in die Lösung etwa 3 Stdn. lang einen Strom von Chlorwasserstoff ein. Es entsteht zunächst unter Erwärmung eine klare Lösung. Dann fällt nach einiger Zeit ein gelbes bis braunes krystallines Produkt aus, welches abfiltriert wird. Es löst sich in Wasser, läßt sich diazotieren und gibt dann beim Kuppeln mit R-Salz einen roten Farbstoff. Es handelt sich um das rohe salzsaure Salz des gesuchten Amins. Ausbeute aus 0,19 g Nitrokörper 0,1 g salzsaures Salz.

Aus dem Filtrat des salzsauren Salzes kann man noch weitere Mengen an dieser Verbindung gewinnen.

Zur Darstellung der freien Base wird die Lösung des rohen salzsauren Salzes in Methanol mit einem Überschuß an verdünntem wäßrigem Ammoniak versetzt. Nach einigem Stehen fällt das freie Amin als hellgraue Masse aus, die aus viel Ligroin umkrystallisiert wird. Farblose, glänzende Blättchen, die bei 106° zu einer schwach gelben Flüssigkeit schmelzen. Das Amin ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und zeigt eine ganz schwache blaugrüne Fluorescenz.

5,069 mg Subst.: 13,420 mg CO_2, 2,480 mg H_2O. — 3,386 mg Subst.: 0,158 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{17}H_{15}O_3N$	Ber.	C 72,60	H 5,34	N 5,00
	Gef.	„ 72,20	„ 5,47	„ 5,43

Salzsaures Salz. Zur Darstellung des reinen salzsauren Salzes leitet man in die Lösung des reinen Amins in Äther Chlorwasserstoff ein. Das salzsaure Salz fällt dann als fast farbloses, krystallines Pulver aus, welches in Methanol gelöst und mit Äther wieder vorsichtig ausgefällt wird. Farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt unscharf bei 230° liegt.

49,7 mg Subst.: 22,6 mg AgCl.

$C_{17}H_{15}O_3N.HCl$	Ber.	Cl 11,17	Gef. Cl 11,25

Benzoylderivat. Man gibt zu einer Lösung von 0,2 g Amin in Pyridin 0,1 g Benzoylchlorid, läßt 1 Tag stehen und versetzt mit Wasser. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der nach einigen Stunden abgesaugt wird. Ausbeute 84% d. Th. Aus Methanol umkrystallisiert: Farblose, kubische Krystalle vom Schmp. 165°. Konz. Schwefelsäure löst farblos mit ganz schwacher, blaugrüner Fluorescenz.

5,015 mg Subst.: 13,745 mg CO_2, 2,25 mg H_2O.

$C_{24}H_{19}O_4N$	Ber.	C 74,80	H 4,96	Gef. C 74,75	H 5,02

3. 7-Oxy-3′-nitro-benzalchromanon

Man gibt zu einer Lösung von 1 g 7-Oxychromanon und 0,83 g m-Nitrobenzaldehyd in 10 ccm Methanol 10 g einer 10%-igen Natriummethylatlösung, erhitzt 10 Minuten auf dem Wasserbad zum Sieden, läßt bis zum nächsten Tag stehen, verdünnt mit Wasser und säuert mit verdünnter Salzsäure an.

Es fällt ein schwach braun gefärbter Niederschlag aus (80% Ausbeute), der nach einigen Stunden abfiltriert und mehrfach aus viel Benzol umkrystallisiert wird. Farblose Nadeln, die bei 242,5° schmelzen, sich aber bei 230° schon bräunen. Die Verbindung ist in Aceton, Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich; ziemlich schwer löslich in Benzol und Xylol. Konz. Schwefelsäure löst mit schwach gelber Farbe und hellgelbem Ablauf.

2,946 mg Subst.: 0,125 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{16}H_{11}O_5N$ Ber. N 4,71 Gef. N 4,87

Acetylderivat. Man versetzt eine Lösung von 0,2 g Oxykörper in 1 g Essigsäureanhydrid mit 0,6 g wasserfreiem Natriumacetat, erhitzt 2 Stunden auf dem Wasserbad, versetzt mit Wasser und kocht das Reaktionsgemisch bis zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids. Dann saugt man den Niederschlag ab, trocknet ihn auf Ton, löst ihn in Benzol und fällt ihn mit Ligroin wieder aus. Schwach gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 138,5°. Ausbeute an Rohprodukt 0,16 g.

4,608 mg Subst.: 0,165 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{18}H_{13}O_6N$ Ber. N 4,13 Gef. N 4,18

4. 7-Oxy-3′-amino-benzal-chromanon

Man fügt zu der etwa 40° heißen Lösung von 0,3 g des Oxynitrokörpers in 10 ccm Eisessig 1 g Zinnchlorür und leitet in die Lösung Chlorwasserstoff ein. Das Zinnchlorür löst sich sehr schnell auf, und es beginnt bald die Ausscheidung eines hellbraunen, krystallinen Niederschlags. Nach etwa 5 Stunden ist der Versuch beendet. Ausbeute an Rohprodukt 0,3 g.

In dem Reduktionsprodukt liegt ein Zinndoppelsalz des gesuchten Amins vor. Zur Darstellung des freien Amins löst man das Doppelsalz in Natronlauge und leitet in die Lösung Kohlendioxyd ein. Es fällt ein gelbbrauner Niederschlag aus, der nach dem Trocknen mit Methanol ausgekocht wird. Beim Verdunsten des Methanols bleibt das Amin als schwach gelber, krystallinischer Niederschlag zurück, der aus Methanol umkrystallisiert wird. Schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 238° sintern und bei 241,5° schmelzen. Die Verbindung ist löslich in Natronlauge, wäßriger Salzsäure und wäßriger Schwefel-

säure, schwerer löslich in Methanol, fast unlöslich in Wasser und Äther. Konz. Schwefelsäure löst farblos mit ganz schwach blauer Fluorescenz.

5,210 mg Subst.: 13,635 mg CO_2, 2,340 mg H_2O. — 8,856 mg Subst. 0,392 ccm N (17°, 749 mm).

$C_{16}H_{13}O_3N$	Ber.	C 71,90	H 4,91	N 5,24
	Gef.	„ 71,38	„ 5,03	„ 5,14

Salzsaures Salz. Man erhält das salzsaure Salz der Reihe, wenn man die Lösung des freien Amins in Salzsäure über Kalilauge verdunsten läßt. Das auskrystallisierte Salz ist leicht zersetzlich und kann deshalb nicht umkrystallisiert werden. Es bildet farblose Krystalle, die bei 185° zu einer zähen roten Masse schmelzen, welche sich bei 205° unter Gasentwicklung weiter zersetzt.

9,52 mg Subst.: 4,76 mg AgCl.

$C_{16}H_{13}O_5NHCl$	Ber.	Cl 11,68	Gef. Cl 12,37

B. Parareihe

1. 7-Methoxy-4'-nitro-benzalchromanon

Da die alkalische Kondensation von Methoxychromanon mit p-Nitrobenzaldehyd nicht zum Ziele führte, so wurden die Komponenten bei Gegenwart von Chlorwasserstoff miteinander vereinigt.

Man leitet in die Lösung von 0,3 g 7-Methoxychromanon und 0,25 g p-Nitrobenzaldehyd in Methanol bei 0° bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. Nach 2 Tagen filtriert man den entstandenen Niederschlag ab und kocht ihn mehrfach mit je 80 ccm Ligroin (Sdp. 120—148°) aus. Es läßt sich so aus dem rohen Kondensationsprodukt eine in schwach gelben Nadeln krystallisierende Substanz herauslösen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 170° sintert und bei 174—175° zu einer dunkelorangen Flüssigkeit schmilzt. Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther.

4,464 mg Subst.: 10,635 mg CO_2, 1,720 mg H_2O. — 9,016 mg Subst.: 0,341 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{17}H_{13}O_5N$	Ber.	C 65,59	H 4,18	N 4,50
	Gef.	„ 64,97	„ 4,32	„ 4,42

2. 7-Methoxy-4'-benzoylamino-benzalchromanon

In die Lösung von 0,4 g 7-Methoxychromanon und 0,54 g p-Benzoylamino-benzaldehyd (Schmp. 146°) in wenig Alkohol wird bei 0° bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet. Die ursprünglich gelbe Lösung färbt sich bald tief dunkelrot. Nach 24 Stunden gibt man zum Reaktionsgemisch Wasser hinzu und erhält so in sehr guter Ausbeute einen roten Niederschlag, den man zur Reinigung aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. Hellbraun gefärbte, glänzende Blättchen (Ausbeute 60% d. Th.), die bei 209° zu einer braunroten Flüssigkeit schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst mit blutroter Farbe und blutrotem Ablauf.

3,914 mg Subst.: 0,133 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{24}H_{19}O_4N$ Ber. N 3,64 Gef. N 3,95

3. 7-Oxy-4'-nitro-benzalchromanon

Man versetzt eine Lösung von 0,2 g 7-Oxychromanon und 0,17 g p-Nitrobenzaldehyd in 5 ccm Alkohol mit 2 ccm einer 10%-igen Natriummethylatlösung, erhitzt ganz kurz zum Sieden, läßt erkalten, verdünnt mit Wasser und filtriert den harzigen Niederschlag ab. Durch Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Benzol erhält man schwach gelb gefärbte Krystalle, die bei 211° zu einer tiefroten Flüssigkeit schmelzen. Die Ausbeute an reinem Nitrokörper beträgt nach diesem Verfahren nur 50 mg. Wenn man aber das Reaktionsgemisch nicht erhitzt, sondern etwa 3 Wochen lang bei 15—20° stehen läßt, so erhält man eine weit bessere Ausbeute (0,1 g).

In konz. Schwefelsäure löst sich der Nitrokörper mit gelber Farbe und hellgelbem Ablauf.

10,710 mg Subst.: 0,41 ccm N (13,5°, 755 mm).

$C_{16}H_{21}O_5N$ Ber. N 4,56 Gef. N 4,53

Acetylderivat. Das Acetylderivat des Nitrokörpers wird in der üblichen Weise mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erhalten. Ausbeute sehr gut. Aus Benzol umkrystallisiert: Schwach gelb gefärbte Blättchen, die bei 207 bis 208° zu einer hell-gelborangen Flüssigkeit schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelboranger Farbe und gelbem Ablauf.

5,037 mg Subst.: 11,773 mg CO_2, 1,750 mg H_2O. — 9,790 mg Subst.: 0,38 ccm N (24°, 741 mm).

$C_{18}H_{13}O_6N$	Ber.	C 63,71	H 3,85	N 4,13
	Gef.	„ 63,76	„ 3,88	„ 4,35

4. 7-Oxy-4'-benzoylamino-benzalchromanon

Man leitet in die Lösung von 0,4 g 7-Oxychromanon und 0,58 g p-Benzoylaminobenzaldehyd in wenig Alkohol bei 0° bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald blutrot, und es fällt beim Versetzen mit Wasser ein braunes Pulver aus, das unscharf bei 260—270° schmilzt. Es gelang nicht, die Substanz zur Krystallisation zu bringen, sie wurde daher in ihr Acetylderivat übergeführt.

Zur Acetylierung erwärmt man 0,2 g des rohen Oxykörpers mit 0,6 g wasserfreiem Natriumacetat und 1 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbad, versetzt mit Wasser und kocht bis zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der nach einigen Stunden abfiltriert und dann getrocknet wird. Ausbeute 90% d. Th. Die Krystallisation des Acetylderivats bereitete zunächst große Schwierigkeiten. Schließlich gelang es, durch vorsichtiges Versetzen der Lösung des Rohproduktes in Aceton mit Ligroin nach einigen Tagen einige prismatische Krystalle zu erhalten, die als Impfkrystalle verwendet wurden. Mit deren Hilfe konnte dann die rohe Acetylverbindung leicht aus Aceton umkrystallisiert werden. Die reine Verbindung bildet schwach gelbgefärbte Nadeln, die bei 205° zu einer tiefroten Flüssigkeit schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aceton, Eisessig und Pyridin, unlöslich in Wasser. Konz. Schwefelsäure löst mit oranger Farbe und hellorangem Ablauf.

4,925 mg Subst.: 13,050 mg CO_2, 2,14 mg H_2O. — 3,284 mg Subst.: 0,11 ccm N (15°, 741 mm).

$C_{25}H_{19}O_5N$	Ber.	C 72,64	H 4,62	N 3,40
	Gef.	„ 72,27	„ 4,85	„ 3,87

Mitteilung aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden

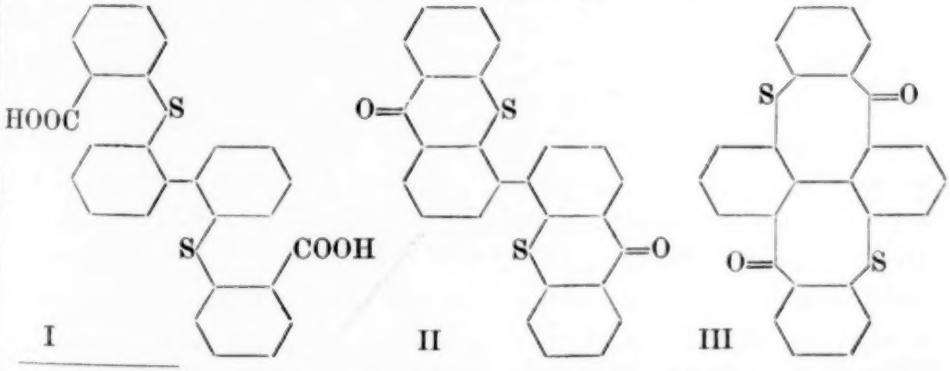
Versuch zur Darstellung eines optisch aktiven 4,4′-Di-thioxanthyls

Von **Wilhelm Steinkopf** und **Lotar Garbe**

(Eingegangen am 21. November 1938)

Wie das Verhalten des Benzidin-2,2′-disulfonsäure-diphenylesters und des o-(2-Dimethyl-aminophenyl)-phenyltrimethylammoniumjodids zeigt[1]), kann auch bei in 2,2′-Stellung disubstituierten Diphenylderivaten bei genügender Raumerfüllung der Substituenten die freie Drehbarkeit so weit behindert sein, daß das Auftreten enantiomorpher Formen möglich ist.

Wir vermuteten, daß das Gleiche bei der Diphenyl-2,2′-bis-[phenylsulfid]-o,o′-dicarbonsäure (I) der Fall sein würde, und wenn das zutraf, dann würde sich aus den optisch aktiven Formen dieser Säure vielleicht durch Wasserabspaltung optisch aktives 4,4′-Di-thioxanthyl (II) erhalten lassen. Damit wäre dann zugleich bewiesen, daß die Wasserabspaltung tatsächlich in diesem Sinne vor sich gegangen wäre und nicht etwa unter Bildung des Körpers III, da dessen Ent-



I II III

[1]) M. S. Lesslie u. E. E. Turner, J. chem. Soc. London **1932**, 2021; F. R. Shaw u. E. E. Turner, ebenda **1933**, 135.

stehung nur bei ebener Stellung der Ringe möglich ist und daher optische Aktivität ausschließt.

Die Diphenyl-2,2′-bis-[phenylsulfid]-o,o′-dicarbonsäure entsteht aus 2,2′-Dijod-diphenyl und Thiosalicylsäure unter analogen Bedingungen wie z. B. die α,α′-Thienylen-bis-[phenylsulfid]-1,10-dicarbonsäure[1]), nur schwerer, und zuweilen bleibt die unter gleichen Bedingungen durchgeführte Reaktion ohne ersichtlichen Grund ganz aus. Erforderlich ist das Arbeiten in Kohlendioxyd-Atmosphäre. Die mit verschiedenen Alkaloiden angestellten Versuche zur Salzbildung führten am besten mit Chinin beim Arbeiten in heißer, wäßrig-alkoholischer Lösung zum Ziele. Wurde einmal rasch abgekühlt und dann nach 2 Stunden von ausgeschiedenem Salz filtriert, so erhielt man ein Chininsalz, das sich in seiner optischen Aktivität wesentlich von dem im Laufe von 3 Tagen ausgefallenen unterschied. Fraktion 1 ergab mit Salzsäure eine bei 259°, Fraktion 2 eine bei 265° schmelzende, analysenreine Säure, während der Schmelzpunkt der Ausgangssäure bei 254° lag. Die beiden aus den Salzen gewonnenen Säuren zeigten optische Aktivität, die aus der ersten Fraktion ergab $[\alpha]_{22°}^{D} = +194{,}3°$, die aus der zweiten Fraktion $[\alpha]_{19°}^{D} = -62{,}3°$. Eine völlige Trennung in die reinen enantiomorphen Formen war also noch nicht gelungen; wir haben uns aber bei der sehr langwierigen Darstellung des Dijod-diphenyls mit dieser grundsätzlichen Feststellung der Spaltbarkeit der Diphenyl-2,2′-bis-[phenylsulfid]-o,o′-dicarbonsäure begnügt.

Dann haben wir das Racemat der Säure mit konz. Schwefelsäure umgesetzt und sind zu einem Körper der Formel II oder III gekommen. Es war aber bei der geringen Löslichkeit des Körpers in allen Lösungsmitteln völlig unmöglich zu prüfen, ob er bei seiner Entstehung aus einer der optischen Komponenten in optisch aktiver Form anfiel. Trotzdem geben wir ihm die Formel II eines 4,4′-Di-thioxanthyls, weil die Bildung eines Sechsrings sich leichter vollziehen wird als die eines Achtringes, und weil der Körper so in Analogie steht mit den Thiochromonen, die aus analogen Kondensationsprodukten der Thiosalicylsäure früher erhalten worden sind.

[1]) Steinkopf, Schmitt u. Fiedler, Liebigs Ann. Chem. 527, 255 (1937).

Die Versuche

Diphenyl-2,2'-bis-[phenylsulfid]-o,o'-dicarbonsäure I

2 g 2,2'-Dijod-diphenyl, 1,54 g Thiosalicylsäure, 2 g gepulvertes wasserfreies Kaliumcarbonat und 0,2 g Kupferacetat werden mit 40 ccm Amylalkohol in einem 100 ccm-Kolben im Ölbad, so daß sich Ölspiegel und Flüssigkeitsspiegel in gleicher Höhe befinden, in Kohlendioxydatmosphäre 12 Stunden auf 220° (Bad) unter Rückfluß erhitzt. Dann wird Flüchtiges mit Wasserdampf abgetrieben und aus der filtrierten alkalischen Flüssigkeit die Säure mit verd. Salzsäure ausgefällt. Das zweimal aus Alkohol umkrystallisierte Produkt bildet farblose Mikronadeln vom Schmp. 254°. Löslich in warmem Aceton, Essigester, nicht löslich in Wasser, Benzol, Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst gelb ohne Fluorescenz.

0,02485 g Subst.: 0,06204 g CO_2, 0,00870 g H_2O. — 0,02308 g Subst.: 0,02289 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{18}O_4S_2$	Ber. C 68,09	H 3,96	S 13,99
	Gef. „ 68,10	„ 3,92	„ 13,72

Spaltung des Racemates: 2 g Chinin und 2,3 g der Säure werden mit 150 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol auf lebhaft siedendem Wasserbad unter häufigem Schütteln etwa 1 Stunde erhitzt. Die filtrierte Lösung wird schnell auf Zimmertemperatur heruntergekühlt und durch Reiben mit einem Glasstab Krystallisation eingeleitet. Nach 2 Stunden wird von den Krystallen abfiltriert (Fraktion I). Im Laufe von 3 Tagen fallen weitere Mengen aus (Fraktion II). Beide Fraktionen werden aus Wasser bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert.

Fraktion I: Schmp. 228°.

0,002043 g Subst.: 0,05264 g CO_2, 0,00984 g H_2O.

$C_{26}H_{18}O_4S_2 . C_{20}H_{24}O_2N_2$	Ber. C 70,55	H 5,41
	Gef. „ 70,27	„ 5,39

Fraktion II: Schmp. 222°.

0,02238 g Subst.: 0,05769 g CO_2, 0,01060 g H_2O.

$C_{26}H_{18}O_4S_2 . C_{20}H_{24}O_2N_2$	Ber. C 70,55	H 5,41
	Gef. „ 70,30	„ 5,32

Die Salze wurden mit verd. Salzsäure zerlegt, anfallende Säuren mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und aus

Alkohol umkrystallisiert. Die Drehungen wurden in absolut alkoholischen Lösungen (c = 0,79) bestimmt.

Säure I: Schmp. 259°.

0,02221 g Subst.: 0,05568 g CO_2, 0,00789 g H_2O.

$C_{26}H_{18}O_4S_2$ Ber. C 68,09 H 3,96 Gef. C 68,28 H 3,98

$[\alpha]_{22^0}^{D} = + 194{,}3°$

Säure II: Schmp. 265°.

0,02322 g Subst.: 0,05782 g CO_2, 0,00831 g H_2O.

$C_{26}H_{18}O_4S_2$ Ber. C 68,09 H 3,96 Gef. C 68,14 H 4,02

$[\alpha]_{19^0}^{D} = - 62{,}3°$

4,4′-Di-thioxanthyl, II

1 g Diphenyl-2,2′-bis-[phenylsulfid]-o,o′-dicarbonsäure in 20 ccm konz. Schwefelsäure auf 90° einige Zeit erhitzen, wobei die gelbe Farbe der Lösung in Braunrot umschlägt. Nach dem Abkühlen in Wasser gießen, ausfallenden Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Äther waschen und zweimal aus Benzoesäureester umkrystallisieren. Goldgelbe, glänzende Blättchen, die nicht schmelzen, sich aber bei 350° dunkelbraun gefärbt haben. Ausbeute 70% d. Th.

0,02543 g Subst.: 0,06873 g CO_2, 0,00734 g H_2O.

$C_{26}H_{14}O_2S_2$ Ber. C 73,90 H 3,34 Gef. C 73,71 H 3,23

100 ccm Benzoesäureester lösen bei Zimmertemperatur 0,081 g. In anderen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.

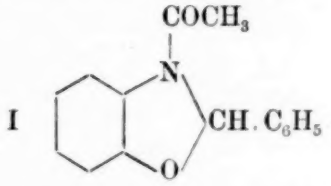
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Kgl. Marineministeriums in Salamis bei Athen

Über Derivate des o-Amino-phenols, II.[1])

Von **Lukas Galatis**

(Eingegangen am 14. November 1938)

In einer früheren Arbeit[1]) wurde gezeigt, daß bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Benzyliden-o-aminophenol in der Wärme ein Gemisch gleicher Teile des O-Acetats des Benzyliden-o-aminophenols und einer neuen Substanz, des N-Acetyl-2-phenyl-dihydrobenzoxazols (Formel I) entsteht[2]).



I

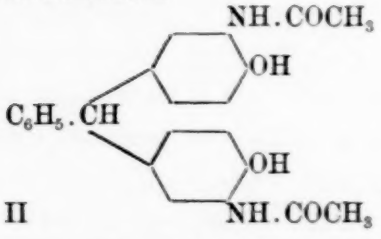
Beim Studium der Eigenschaften dieses Körpers hatte ich beobachtet, daß er von kalter konz. Salzsäure in der Kälte langsam gelöst wird und daß aus dieser Lösung nach einigen Stunden eine reichliche Ausscheidung von Krystallen beginnt, die aus dem Chlorhydrat einer unlöslichen weißen Substanz bestehen. Diese Substanz wurde damals nicht weiter untersucht, da die Hauptaufgabe gelöst und die Arbeit sonst abgeschlossen war. Die Reaktion schien aber ein gewisses Interesse zu bieten, und darum habe ich mich entschlossen, ihr Studium besonders aufzunehmen. Der Verlauf der Reaktion ließ von vornherein annehmen, daß die Salzsäure zunächst auf das Acetyl-phenyl-dihydrobenzoxazol (I) zersetzend wirkt und

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1774 (1933).

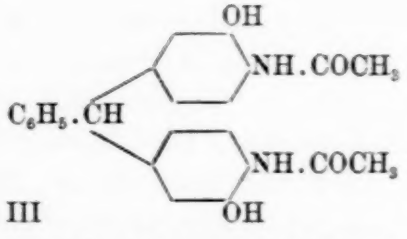
[2]) Diesen Körper hatten schon F. Bell u. J. Kennyon (J. chem. Soc. London **1926**, S. 1893) in den Händen, hielten ihn aber für das O-Acetat des Benzyliden-o-aminophenols.

daß die Zersetzungsprodukte unter der weiteren Einwirkung der Salzsäure den neuen Körper bilden. In der Tat, als ich nach erfolgter Lösung die Flüssigkeit in Wasser eingoß, entstand keine Fällung, ein Beweis, daß das Ausgangsprodukt, das in verd. Säuren unlöslich ist, verschwunden war und daß sich die neue Substanz, die ebenfalls unlöslich ist, noch nicht gebildet hatte. Als dann die wäßrige Lösung mit Soda neutralisiert wurde, entstand eine reichliche Krystallisation von N-Acetyl-o-aminophenol, und das Filtrat davon gab an Äther Benzaldehyd. Die ersten Einwirkungsprodukte der Salzsäure auf den Körper I sind also auch hier, wie bei der Hydrolyse durch kochende Säuren oder Alkalien, Acetyl-o-aminophenol und Benzaldehyd. Es lag nun auf der Hand, daß diese beiden Komponenten unter der Einwirkung kalter konz. Salzsäure den neuen Körper geben müßten. Als ich nunmehr Acetyl-aminophenol und Benzaldehyd in Salzsäure löste und stehen ließ, erhielt ich denn auch unter genau denselben Umständen wie aus dem Benzoxazolderivat das neue Chlorhydrat.

Diese Synthese gab mir gleich den Schlüssel zur Aufklärung der Konstitution des neuen Körpers. Denn bekanntlich liefern aromatische Aldehyde mit Phenolen und aromatischen Aminen unter der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln Dioxy- und Diamino-triphenylmethanderivate. Es müßte also dem neuen Körper eine der nachstehenden Formeln II oder III zukommen, die sich durch die relative Stellung der Hydroxyle und der Acetylaminogruppen in den Benzolkernen unterscheiden.



II



III

Die Wahl zwischen beiden Formeln wird entschieden durch das Verhalten des Körpers gegen Oxydationsmittel. Während nämlich eine Verbindung von der Konstitution III, in der die Acetylaminogruppen in Parastellung zum Methankohlenstoffatom stünden, nach der Oxydation zum Carbinol keine farbigen Salze geben dürfte, liefert das neue Produkt einen dunkelbraun-

roten Farbstoff, der mit konz. Säuren rotviolette Salze bildet. Dies kann nur dann geschehen, wenn in Parastellung zum Methankohlenstoffatom die Hydroxylgruppen stehen. Danach muß das Triphenylmethanderivat als Phenyl-bis(3-acetylamino-4-oxyphenyl)methan, entsprechend Formel II, angesehen werden. Das Oxydationsprodukt erscheint dann als ein Acetylaminoderivat des Benzaurins.

Diese Oxydierbarkeit zum Farbstoff äußert sich sehr augenfällig schon am salzsauren Salz, das schon nach 1-tägigem Liegen an der Luft eine lebhafte Rosafärbung annimmt, die im Laufe der folgenden Tage an Intensität stark zunimmt und beim Versetzen mit Wasser verschwindet.

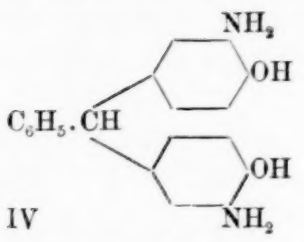
Da die Reinigung des Farbstoffs noch Schwierigkeiten bietet, habe ich mich entschlossen, meine bisherigen Resultate zu veröffentlichen, mit dem Vorbehalt, über die Oxydation später ausführlich zu berichten.

Die Anwesenheit der Hydroxyle im Molekül, die sich schon aus der leichten Löslichkeit in Alkalien ergibt, wird durch die Darstellung von charakteristischen Derivaten bewiesen. Behandelt man z. B. den Körper mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure, so erhält man ein Diacetylderivat, durch Behandlung der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat einen Dimethyläther. Bei letzterer Reaktion wirkt aber das Methylsulfat anscheinend auch auf die Amidogruppen, so daß das erhaltene Produkt ein Tetramethylderivat darstellt. Beide geben beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure schön hellblau fluorescierende Substanzen, die aber in reinem Zustande nicht isoliert wurden.

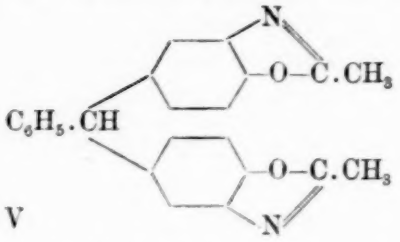
Die Anwesenheit der Aminogruppen ergibt sich erstens aus der Bildung des schon eingangs erwähnten Chlorhydrats, das übrigens wegen der stark abgeschwächten Basizität nur in Gegenwart konz. Säure beständig ist und bei Berührung mit Wasser sofort hydrolysiert wird, dann aus der Bildung des oben besprochenen Tetramethylderivates beim Versuch, die Hydroxyle zu methylieren.

Die an den Aminogruppen haftenden Acetyle werden durch längeres Kochen mit 20%-iger Salzsäure abgespalten und man erhält beim Abkühlen der entstandenen Lösung das gut krystallisierende, leicht lösliche Chlorhydrat des bei 193° schmelzen-

den 3, 4-3′, 4′-Diamino-dioxy-triphenylmethans (IV). Das daraus isolierte freie Aminophenol ist im Gegensatz zum acetylierten Derivat (II) in warmem Alkohol leicht löslich. Ebenso ist es leicht löslich in verd. Säuren und bildet mit ihnen leicht lös-



IV



V

liche, beständige Salze. Mit Acetanhydrid in verd. essigsaure Lösung geschüttelt liefert es den Körper II zurück. Der neue Körper bietet wegen seiner Beziehungen zum o-Aminophenol ein gewisses Interesse. Eine Folge der Nachbarschaft der Amino- und der Hydroxylgruppen ist vielleicht darin zu sehen, daß das ursprüngliche, acetylierte Derivat (II) sich z. B. beim Erwärmen auf seinen Schmelzpunkt (265°) unter lebhaftem Aufschäumen zersetzt. Es liegt die Vermutung nahe, daß dabei ein Körper der Formel V entstehen könnte, analog der Bildung von Methyl-benzoxazol bei der trocknen Destillation von N-Acetyl-o-aminophenol. Die Untersuchung dieser Reaktion ist in Angriff genommen.

Beschreibung der Versuche

o-Aminophenol. Da ich einen Teil des für diese Arbeit benötigten Aminophenols selbst herstellen mußte, suchte ich nach einem geeigneten Verfahren und wählte dazu die in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie kurz beschriebene technische Methode, wonach o-Nitrophenol in auf 125° erhitztes, krystallisiertes Natriumsulfid eingetragen wird. Die Methode habe ich für den Laboratoriumsgebrauch ausgearbeitet und führe sie hier an, da sie getattet, in einem Arbeitstage im Laboratorium beliebige Mengen reines Aminophenol in sehr guter Ausbeute zu gewinnen.

200 g krystallisiertes Natriumsulfid werden über freier Flamme in einer halbrunden Porzellanschale geschmolzen und bei dieser Temperatur allmählich unter Rühren ein Brei aus 40 g o-Nitrophenol und der äquivalenten Menge Natronlauge

(oder aus fertigem Na-Salz und Wasser) eingetragen. Die Anwendung des Natriumsalzes statt des freien Nitrophenols hat den Vorteil, daß die Operation ohne weiteres auf dem Arbeitstisch ausgeführt werden kann, ohne daß man von den unangenehmen und giftigen Nitrophenoldämpfen belästigt wird.

Nachdem auch die letzten Nitrophenolklumpen gelöst sind, überzeugt man sich durch Eingießen eines Tropfens der Schmelze in Wasser, daß die Reaktion beendet ist und unterbricht das Erhitzen. Die Reaktion dauert bei den genannten Mengen etwa $1—1^1/_2$ Stunden. Dann gießt man die Schmelze in 600 ccm Wasser, filtriert durch ein großes Faltenfilter und leitet einen lebhaften CO_2-Strom zur Neutralisation des freien Alkalis ein. Diese Operation muß unter dem Abzug ausgeführt werden, weil dabei reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt wird. Bald beginnt die Ausscheidung des o-Aminophenols in kleinen weißen glänzenden Krystallen. Man fährt mit dem Einleiten des CO_2 fort bis eine Messerspitze $NaHSO_3$, auf die Flüssigkeit geworfen, ein lebhaftes Aufschäumen verursacht. Die Zugabe von etwas Bisulfit ist in allen Fällen nötig, um einer Oxydation vorzubeugen. Man kühlt dann die noch warme Flüssigkeit ab, saugt das Aminophenol ab, wäscht mit bisulfithaltigem Wasser und dann mit Alkohol nach und trocknet auf einem Tonteller, den man zweckmäßig nach einiger Zeit in einen Trockenschrank von 100° stellt. Ausbeute etwa 35 g. Das erhaltene Produkt ist fast weiß; Bedingung ist allerdings, daß die ganze Operation in einem Tage zu Ende geführt wird, was jedoch nicht die geringste Schwierigkeit bietet. Das Filtrat samt Waschflüssigkeit wird dann in einem kontinuierlich arbeitenden Apparat mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt. Aus der salzsauren Lösung kann man nach Abstumpfen der Säure durch Soda den Rest des Aminophenols z. B. mit Essigsäureanhydrid in Form des Acetylderivates fällen.

Es sei hierbei bemerkt, daß ein durch Oxydation braun gefärbtes o-Aminophenol gut durch Lösen in Äther und Schütteln der ätherischen Lösung mit Tierkohle entfärbt werden kann.

N-Acetyl-2-phenyl-dihydrobenzoxazol (I). Dieses wurde wie in der vorigen Abhandlung beschrieben dargestellt mit dem Unterschied, daß auf 20 g Benzyliden-o-aminophenol

nur 50 g Anhydrid genommen wurden und daß nach beendeter Reaktion der Überschuß des Anhydrids i. V. abgetrieben wurde, was zweckmäßiger ist als die Zersetzung mit $NaHCO_3$. Schließlich ist die Krystallisation besser aus Benzin vorzunehmen. Wenn aus irgendeinem Grunde dem Endprodukt Acetylaminophenol beigemengt ist, kann man es durch Lösen der Substanz in Äther und Ausschütteln mit verd. Salzsäure entfernen.

Phenyl-bis(3-acetylamino-4-oxyphenyl)methan (II)

1. Aus Acetyl-o-aminophenol und Benzaldehyd. 120 g Acetylaminophenol wurden in einer weithalsigen Stöpselflasche mit 800 ccm konz. Salzsäure versetzt und nach erfolgter Lösung mit 40 ccm Benzaldehyd vermischt und stehen gelassen. Nach 72 Stunden war das Ganze erstarrt zu einem dicken Brei des Chlorhydrats des Triphenylmethanderivates. Nach dieser Zeit ist die Kondensation praktisch beendet. Die Masse wurde dann zerkleinert, durch eine möglichst breite Nutsche an der Pumpe filtriert, mit konz. Salzsäure nachgewaschen und auf Tonteller gepreßt. Das getrocknete, etwas grünliche Chlorhydrat wurde mit viel Wasser vermischt und am nächsten Tage, als die Klumpen fest und krümelig geworden waren, das Ganze durch ein weitmaschiges Tuch getrieben und aufgekocht. Das feine, etwas graubraun gefärbte Pulver wurde nunmehr nach dem Erkalten filtriert, gewaschen und auf Ton getrocknet. Schließlich wurde es noch mit Alkohol, der rot gefärbte Verunreinigungen löst, längere Zeit am Rückflußkühler ausgekocht und nach dem Erkalten filtriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 85 g.

2. Aus dem Benzoxazolderivat (I). 10 g der gepulverten Substanz werden mit 50 ccm konz. Salzsäure in einer Stöpselflasche bis zur völligen Lösung gut durchgeschüttelt. Dies ist nach etwa einer Viertelstunde erreicht. Inzwischen erscheint die Substanz mit einem gelblichen Öl durchtränkt, bis schließlich alles verschwindet. Man läßt 3 Tage lang stehen, nach deren Verlauf das neue Chlorhydrat sich vollständig gebildet und abgesetzt hat. Die weitere Aufarbeitung geschieht wie unter Pos. 1. Ausbeute etwa 6 g.

Die auf irgendeinem der oben beschriebenen Wege erhaltene Substanz bildet ein feines, in Alkohol ganz weiß er-

scheinendes, an der Luft aber sich sofort etwas bräunlich färbendes Pulver, das bei etwa 265° unter lebhaftem Aufschäumen schmilzt, nachdem es sich einige Grade tiefer dunkelbraun gefärbt hat. Zur völligen Reinigung muß sie noch mehrmals mit Alkohol ausgekocht werden, oder was vorteilhafter ist, mit geringen Mengen Eisessig, weil sie sich davon viel leichter abfiltrieren läßt. Der neue Körper ist in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Eine Ausnahme bildet Eisessig, von dem etwa 70 Teile zur Lösung nötig sind. Auch Nitrobenzol löst ihn reichlich in der Wärme auf. In verd. Säuren ist der Körper auch unlöslich. Von konz. Salzsäure wird er für einen kurzen Augenblick gelöst, dann aber fällt sofort das dicke, oben erwähnte Chlorhydrat als ein Filz von feinen Nadeln aus. Mit Eisessig scheint sich ebenfalls ein Salz zu bilden. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit intensiv orangeroter Farbe auf. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe sofort. Dasselbe Verhalten zeigen auch die anderen, in der Folge beschriebenen Derivate.

In Alkalien ist das Triphenylmethanderivat sehr leicht löslich, und aus der farblosen Lösung fällt beim Ansäuern oder beim Versetzen mit $NaHCO_3$ die ursprüngliche Substanz wieder aus.

Zur Analyse wurde die mehrmals mit geringen Mengen Eisessig ausgekochte Substanz in der 80—100-fachen Menge Eisessig gelöst und die heiße Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Beim Abkühlen scheidet sie sich in kleinen glänzenden Kriställchen aus, die erst mit Essigsäure, dann reichlich mit warmem Wasser bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruchs gewaschen und schließlich im CO_2-Strom bei 110° getrocknet wurden.

0,1214 g Subst.: 0,3157 g CO_2, 0,0645 g H_2O.

$C_{23}H_{22}O_4N_2$ Ber. C 70,77 H 5,64 Gef. C 70,92 H 5,90

Salzsaures Salz. Das mehrfach erwähnte salzsaure Salz oxydiert sich oberflächlich beim Stehen an der Luft und nimmt eine anfangs schön rosenrote Farbe an, die allmählich nach mehreren Tagen dunkel rotviolett wird. Beim Anrühren mit Wasser wird das Salz sofort hydrolysiert. Auch verschwindet dabei sofort die etwa entstandene Rosafärbung.

Acetylderivat. 10 g Substanz werden mit 35 ccm Essigsäureanhydrid versetzt, dem 1 Tropfen Schwefelsäure zugesetzt worden ist. Beim Erwärmen bis fast zum Sieden tritt Lösung ein und beim Abkühlen scheidet sich das Acetylderivat in schneeweißen Nadeln aus. Die Abscheidung dauert einige Stunden. Man filtriert, wäscht mit Essigsäure, dann mit Alkohol nach und trocknet. Die Ausbeute ist wegen der Löslichkeit des Produktes im Anhydrid gering. Volle Ausbeute erhält man, wenn man das Anhydrid mit Alkohol zerstört.

Das erhaltene Acetylderivat ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Zur Analyse wurde es in wenig heißem Eisessig gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich dann das neue Produkt in feinen Kryställchen vom Schmp. 240° aus.

0,1634 g Subst.: 0,4096 g CO_2, 0,0866 g H_2O.

$C_{27}H_{26}O_6N_2$ Ber. C 68,35 H 5,49 Gef. C 68,43 H 5,89

Die Lösung in konz. H_2SO_4 ist orangerot.

Tetramethylderivat. 3,9 g ($^1/_{100}$ Mol.) Substanz werden in 20 ccm 10%-iger Natronlauge gelöst, die Lösung mit 5 ccm Dimethylsulfat versetzt und die Mischung durchgeschüttelt. Nach einiger Zeit tritt Erwärmung und Trübung ein und das methylierte Derivat scheidet sich in Form einer halbfesten Masse aus, welche durch andauerndes Schütteln und Reiben mit dem Glasstab sandartig krystallinisch wird. Der ganze Prozeß dauert über 1 Stunde und ist beendet, wenn die letzten Klumpen verschwunden sind. Man gießt dann die alkalische Flüssigkeit ab, wäscht gut mit Wasser und rührt schließlich mit wenig Alkohol an, wobei sich der Körper in ein schneeweißes, vollkommen einheitliches Pulver verwandelt. Schließlich filtriert man und trocknet. Ausbeute etwa 4 g, Schmp. 220°.

Das Produkt ist in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich. In der etwa 40-fachen Menge Alkohol oder Methanol oder Toluol ist es in der Wärme löslich und krystallisiert daraus in stark lichtbrechenden Blättchen, vorteilhafter ist es aber, zur Reinigung in der 10-fachen Menge heißen Eisessig zu lösen und ein gleiches Volumen Wasser zuzusetzen. Beim Abkühlen scheidet sich der Körper besonders schön aus. Zur Analyse wurde er im CO_2-Strom bei 110° getrocknet.

0,1528, 0,1466, 0,1759, 0,1523 g Subst.: 0,4055, 0,3898, 0,4664, 0,4039 g CO_2, 0,0891, 0,0882, 0,0984, 0,0880 g H_2O.

$C_{27}H_{30}O_4N_2$	Ber. C 72,65	H 6,72	
	Gef. „ 72,44, 72,59, 72,38, 72,39	„ 6,48, 6,68, 6,20, 6,41	

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

Phenyl-bis(3,4-aminooxyphenyl)methan (III)

5 g des Kondensationsproduktes II werden mit 100 ccm 20%-iger Salzsäure gut vermischt und am Rückflußkühler gekocht. Man nimmt dazu am besten einen Kolben mit angeschmolzenem Kühler. Das anfangs gebildete salzsaure Salz verschwindet allmählich und nach etwa $3^1/_2$ Stunden hat sich alles zu einer klaren, grünlichen Flüssigkeit gelöst, die beim Abkühlen etwa 5 mm lange, dunkelgrün gefärbte Nadeln abscheidet. Diese Nadeln bestehen aus dem Chlorhydrat des entacetylierten Produktes und bilden nach dem Aufstreichen auf Ton ein grünlich-graues Krystallpulver. Ausbeute 4,3 g.

Für Freimachung des Aminophenols ist es vorteilhaft, nicht vom rohen Chlorhydrat auszugehen, sondern es erst einigermaßen zu reinigen. Dazu bedient man sich seiner Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich leicht löslich zu sein, schwer dagegen bei 0°. Man löst es also in etwa der doppelten Menge Wasser, filtriert und kühlt unter Rühren auf 0° ab. Das Chlorhydrat scheidet sich ganz weiß in Form eines feinen Krystallpulvers aus, das rasch filtriert wird. Alle farbigen Verunreinigungen bleiben in der Lösung. Die Verluste sind dabei beträchtlich, aber man kann in der gleichen Weise das Filtrat behandeln, nachdem man es auf das halbe Volumen eingeengt hat. Den Rest kann man aus der Mutterlauge durch Zusatz eines gleichen Volumen konz. Salzsäure fällen. Das mit Salzsäure gefällte Produkt enthält aber die ganzen gefärbten Verunreinigungen, wie übrigens das rohe Chlorhydrat.

Das so erhaltene, schwach grau gefärbte Chlorhydrat wird nun in viel Wasser gelöst, eventuell filtriert und mit Sodalösung, der man etwas Sulfit zugesetzt hat, unter Rühren neutralisiert. Das freie Diamino-dioxy-triphenylmethan fällt dabei als flockiger, ganz weißer, leicht filtrierbarer Niederschlag, den man filtriert, wäscht und auf Ton trocknet. An der Luft nimmt

er sofort einen hell fleischfarbenen Ton an und bildet ein staubfeines, leicht elektrisch werdendes Pulver.

In verd. Säuren, selbst in Essigsäure und in Alkalien ist die Substanz sehr leicht löslich. In Wasser und Benzol ist sie unlöslich. In kaltem Alkohol ist sie schwer, in heißem dagegen sehr leicht löslich. Schon bei der Berührung mit kaltem Alkohol wird das staubfeine Pulver krystallin, und aus der heißen Lösung fällt es in Form eines schweren Krystallpulvers. Schmp. 193°. Auch in Äther ist der Körper mäßig löslich, scheint aber darin, vermutlich durch Oxydation, verändert zu werden, denn beim Verdunsten der Lösung erhält man ein braunrotes zähflüssiges Harz.

Durch Oxydationsmittel wird die Lösung des Aminophenols braun. So erklärt sich, warum sein Chlorhydrat sich an der Luft bräunlich färbt und nicht die Rosafarbe annimmt, die man am Chlorhydrat des acetylierten Körpers beobachtet.

Zur Analyse wurde die Substanz 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1546 g Subst.: 12,5 ccm N (24°, 757 mm).

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,1

Oxydation des Phenyl-bis(3-acetylamino-4-oxyphenyl)methans

3,9 g ($^1/_{100}$ Mol.) werden in der Wärme in 350 ccm Eisessig gelöst und nach dem Abkühlen tropfenweise mit einer Lösung von 0,981 g (die berechnete Menge) Kaliumbichromat, 16 ccm Schwefelsäure und 24 ccm Wasser versetzt. Die Oxydation setzt sofort ein und die Lösung färbt sich schön violettrot. Eine Erwärmung findet nicht statt. Nachdem die Oxydationsflüssigkeit zugeflossen ist, d. i. nach etwa 1 Stunde, setzt man sie noch $^1/_4$ Stunde auf das Wasserbad und gießt nach dem Abkühlen in dünnem Strahl in 1,5 Liter gesättigter Kochsalzlösung, die man mit 200 ccm Wasser verdünnt hat. Die Verdünnung der Kochsalzlösung hat zum Zweck, die sonst eintretende Ausscheidung von Salz zu verhindern. Beim Eingießen der Oxydationsflüssigkeit in die Salzlösung scheiden sich hellbräunlich-violette Flocken aus, die allmählich in fast schwarze, glänzende, zu Warzen vereinigte Nädelchen sich verwandeln, die aus dem Chlorhydrat des Farbstoffs bestehen. Diese Nadeln

besitzen nach dem Trocknen einen schwachen dunkelgrünen Glanz. Nachdem die Krystallisation der Flocken beendet ist, filtriert man, wäscht mit wenig Kochsalzlösung und schüttelt mehrmals und gründlich mit Wasser durch, wobei das Chlorhydrat sofort hydrolysiert und in einen dunkel ziegelroten Sand übergeht, der filtriert, gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Ausbeute 2,7 g.

Nach dem Trocknen hat das Produkt einen Stich ins Violette. Es ist in Wasser unlöslich, in Äther kaum, in Alkohol und Eisessig spielend leicht mit braunroter Farbe löslich. In Alkalien löst es sich mit violettblauer Farbe, die aber nach einiger Zeit verblaßt. Mit Salzsäure befeuchtet, färbt es sich dunkel violettrot.

Bei der Ausführung der Versuche hatte ich mich der Hilfe der Herren Alexis Koutsikos und Georg Gabriel zu erfreuen, denen ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Preisausschreiben der Auerforschungsstiftung

Die Auerforschungsstiftung hat den Zweck, Arbeiten auf dem Gebiete der seltenen Erden und den damit in einem sachlichen Zusammenhang stehenden weiteren Gebieten zu fördern. Der Vorstand der Auerforschungsstiftung hat in einer Sitzung im Juni 1938 beschlossen, Stipendien für Arbeiten auf dem genannten Gebiete zu gewähren, wenn bei den Bewerbern persönlich und sachlich eine Gewähr für die Möglichkeit der Durchführung wertvoller Arbeiten vorhanden ist.

Des weiteren wurde beschlossen, für das Jahr 1938 die zwei folgenden Preisaufgaben öffentlich bekanntzugeben.

Für die Lösung beider Preisaufgaben sind Preise in der Höhe bis zu **je RM. 10000.—** ausgesetzt worden.

Die Arbeiten, die noch nicht veröffentlicht sein dürfen, sind unter einem Kennwort einzureichen. Es ist ihnen in einem geschlossenen Briefumschlag, der außen das gleiche Kennwort trägt, Name und Anschrift des Verfassers beizufügen. (Satzungsgemäß können auch Arbeiten, die sich nicht mit der Lösung der zwei genannten Aufgaben befassen, eingereicht werden, sofern sie dem Stiftungszweck entsprechen. Danach sollen die Arbeiten lebensnahe Wissenschaft sein und sich mit dem Gebiet der seltenen Erden und solchen, die damit in einem sachlichen Zusammenhang stehen, befassen. Für Arbeiten, die außerhalb der in diesem Jahr gestellten Preisaufgaben eingereicht werden, sind Preise bis zu einer Höhe von je RM. 1000.— vorgesehen.)

Der Stiftungsvorstand entscheidet über die Bewilligung von Arbeitsstipendien und über die Zuteilung von Preisen unter Ausschluß von Rechtsansprüchen.

Die Bewerber behalten alle Rechte an ihrer Arbeit. Nicht ausgezeichnete Arbeiten werden spätestens innerhalb von drei

Monaten nach Verkündung des Ausschreibungsergebnisses zurückgegeben.

Die Einreichung der Lösungen der beiden Preisaufgaben soll bis zum

30. Juni 1939

erfolgen. Das Ergebnis wird im Laufe des Jahres 1939 öffentlich bekanntgegeben.

Alle Einsendungen und Zuschriften sind zu richten an das

Sekretariat der Auerforschungsstiftung
Berlin N 65, Friedrich-Krause-Ufer 24,

welches auch alle weiteren Auskünfte über Einzelheiten gibt.

Preisaufgabe Nr. 1 für 1938.

Lichttechnische Verbesserung der Geleuchte für gasförmige Brennstoffe

Der visuelle Wirkungsgrad des Auer-Glühlichtes beträgt gegenwärtig rund 0,19 %. Bereits im Jahre 1918 haben einige Forscher nachgewiesen, daß eine wesentliche Steigerung dieses Wirkungsgrades möglich ist, wenn die Verbrennungswärme der Flamme ausschließlich für die Temperaturerhöhung des Cer- und Thoroxydgemisches ausgenutzt wird [vgl. J. Franklin Inst. 186, 401, 585 (1918)].

Auf Grund des Ergebnisses dieser Arbeiten wird die nachstehende Aufgabe gestellt:

> „Es sind wirtschaftlich gangbare Wege und Mittel zur Erzielung einer besseren Ausnutzung von Gasen zur Lichterzeugung mit Glühkörpern zu finden, wobei es gleichgültig ist, ob zur Erzeugung der Flammen die Gase (Dämpfe) aus festen oder flüssigen Brennstoffen stammen."

Preisaufgabe Nr. 2 für 1938.

Für Lanthan oder Lanthanverbindungen ist ein neues wirtschaftlich wertvolles Anwendungsgebiet zu finden

Bei der Gewinnung von Thorium- und Cer-Verbindungen aus Monazitsand fallen laufend größere Mengen von Lanthan-

verbindungen zum Teil im Gemisch mit Verbindungen anderer seltener Erden an. Für einen Teil dieser Verbindungen von seltenen Erdmetallen hat man bereits technisch wertvolle Anwendungen gefunden, z. B. für das Neodym und Praseodym in der Glasindustrie. Für das Lanthan und seine Verbindungen liegt ein solches wichtigeres Anwendungsgebiet noch nicht vor.

Ein in der Zeitschrift für Angewandte Chemie **51**, 463 (1938) erschienener Bericht gibt eine Übersicht über die Kenntnis des Lanthans und seiner Verbindungen. Von diesem Bericht stehen Sonderdrucke in beschränkter Anzahl zur Verfügung. Die Sonderdrucke können gegebenenfalls von dem Sekretariat der Auerforschungsstiftung angefordert werden.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 708 61. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — I. v. W. g.
Zur Zeit gilt Preisliste 4. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany